

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 1 1 月 2 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 3 1 9 0 8 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 1 9 0 8 8

出 願 人

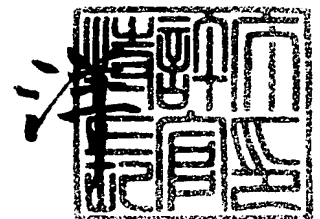
Applicant(s):

日本電信電話株式会社

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【官 報 名】

付 託 願

【整理番号】

NTTH166329

【提出日】

平成16年11月 2日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

【氏名】

神 好人

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

【氏名】

酒井 英明

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

【氏名】

嶋田 勝

【特許出願人】

【識別番号】

000004226

【氏名又は名称】

日本電信電話株式会社

【代理人】

【識別番号】

100064621

【弁理士】

【氏名又は名称】

山川 政樹

【電話番号】

03-3580-0961

【選任した代理人】

【識別番号】

100067138

【弁理士】

【氏名又は名称】

黒川 弘朗

【選任した代理人】

【識別番号】

100098394

【弁理士】

【氏名又は名称】

山川 茂樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

006194

【納付金額】

16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

0205287

【請求項 1】

少なくとも第 1 金属及び酸素から構成された基部層と、
前記第 1 金属、第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層中に分散された複数の微結晶粒と
を少なくとも備えることを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項 2】

請求項 1 記載の金属酸化物薄膜において、
前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さい
ことを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の金属酸化物薄膜において、
前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の柱状結晶を含むことを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物薄膜において、
前記基部層に接して配置され、少なくとも前記第 1 金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも 1 つである金属酸化物単一層を備えることを特徴とした金属酸化物薄膜。

【請求項 5】

請求項 4 記載の金属酸化物薄膜において、
前記金属酸化物単一層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さい
ことを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 記載の金属酸化物薄膜において、
前記金属酸化物単一層は、前記微結晶粒を含まないことを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の記載の金属酸化物薄膜において、
前記第 1 金属はチタンであり、前記第 2 金属はビスマスであり、前記基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態であることを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項 8】

所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる第 1 プラズマを生成し、第 1 金属と第 2 金属とから構成されたターゲットに負のバイスを印加して前記第 1 プラズマより発生した粒子を前記ターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、前記ターゲットを構成する材料を基板の上に堆積することで、少なくとも前記第 1 金属及び酸素から構成された基部層と、前記第 1 金属、第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層の中に分散された複数の微結晶粒とを少なくとも備える金属酸化物薄膜を前記基板の上に形成する工程を備え、

前記第 1 プラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマであり、

前記基板は所定温度に加熱された状態とする
ことを特徴とする金属酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の金属酸化物薄膜の形成方法において、
前記第 1 金属はチタンであり、前記第 2 金属はビスマスであることを特徴とする金属酸化物薄膜の形成方法。

【発明の名称】 金属酸化物薄膜及びその形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物薄膜及びその形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マルチメディア情報化社会の拡大、さらには、ユビキタスサービスの実現に向けた研究開発が盛んに行われている。特に、ネットワーク機器、情報端末に搭載される情報を記録する装置（以下、メモリという）は、重要なキーデバイスである。ユビキタス端末に搭載されるメモリに求められる機能として、高速動作、長期保持期間、耐環境性、低消費電力、さらに、電源を切っても蓄積された情報が消去されない機能、つまり、不揮発性が必須とされている。

【0003】

従来、メモリには、DRAM（Dynamic Random Access Memory）などの半導体装置が多く用いられてきた。DRAMでは、1個の蓄積容量と1個のMOSFET（Metal-oxide-semiconductor field effect transistor）から単位記憶素子（以下、メモリセルという）が構成され、選択されたメモリセルの蓄積容量に蓄えられた電荷の状態に対応する電圧を、ビット線から電氣的なデジタル信号の「on」あるいは「off」として取り出すことで、記憶されているデータを読み出している（非特許文献1参照）。

【0004】

しかし、DRAMは、蓄積容量の状態を維持するためには電源の供給が必ず必要となる、いわゆる揮発性のメモリ素子である。また、よく知られているように、DRAMでは、データを再び書き込むリフレッシュ動作が必要となり、動作速度が低下するという欠点もある。

【0005】

電源を切ってもデータが消去しない不揮発性のメモリとしては、ROM（Read only Memory）がよく知られているが、記録されているデータの消去や変更が不可能である。これに対し、書き換え可能な不揮発性のメモリとして、EEPROM（Electrically erasable programmable read only memory）を用いたフラッシュメモリ（Flash memory）が開発されている（特許文献1，非特許文献1，2参照）。フラッシュメモリは、実用的な不揮発性メモリとして、多くの分野で使用されている。

【0006】

代表的なフラッシュメモリのメモリセルは、MOSFETのゲート電極部が、制御ゲート電極と浮遊ゲート電極を有した複数の層からなるスタックゲート（Stack gate）構造となっている。フラッシュメモリでは、浮遊ゲートに蓄積された電荷の量により、MOSFETの閾値が変化することを利用して、データの記録を可能としている。

【0007】

フラッシュメモリのデータの書き込みは、ドレイン領域に高電圧を印加して発生したホットキャリアがゲート絶縁膜のエネルギー障壁を乗り越えることで行う。また、ゲート絶縁膜に高電界を印加してF-N（Fowler-Nordheim）トンネル電流を流すことで、半導体基板から浮遊ゲートに電荷（一般的には電子）を注入することで、データの書き込みが行われる。データの消去は、ゲート絶縁膜に逆方向の高電界を印加することで、浮遊ゲートから電荷を引き抜くことにより行われる。

【0008】

フラッシュメモリは、DRAMのようなリフレッシュ動作が不要な反面、F-Nトンネル現象を用いるために、18V程度の高電圧が必要となり、また、DRAMに比べてデータの書き込み及び消去に要する時間が桁違いに長くなるという問題がある。さらに、データの書き込み・消去を繰り返すと、ゲート絶縁膜が劣化するので、書き換え回数がある程

反転が起きているという問題もある。

【0009】

上述したフラッシュメモリに対し、新たな不揮発性メモリとして、強誘電体の分極を用いた強誘電体メモリ（以下、F e R A M (Ferroelectric RAM) や、強磁性体の磁気抵抗を用いた強磁性体メモリ（以下、M R A M (Magnetoresist RAM) という）などが注目されており、盛んに研究されている。この中で、F e R A Mは、既に実用化されていることもあり、諸処の課題を解決できれば、可搬型メモリだけでなくロジックのD R A Mも置き換えできると期待されている。

【0010】

強誘電体には、酸化物強誘電体（強誘電体セラミックスとも呼ばれる）とポリフッ化ビニリデン（P V D F）に代表されるような高分子強誘電体、B a M g F₄などのフッ化物強誘電体がある。酸化物強誘電体とフッ化物強誘電体は、分極を担う原子のわずかな変位によって分極反転が起きる。一方、高分子強誘電体では、共有結合で長く結合した分子鎖のコンフォメーション（結合形態）変化を素過程とする個々の分子鎖の回転によって、分極反転が起きる。

【0011】

酸化物強誘電体は、B a T i O₃, P b T i O₃などのペロブスカイト構造（Perovskite）、L i N b O₃, L i T a O₃などの擬イルメナイト構造（Pseudo-ilmenite）、P b N b₃O₆, B a₂N a N b₅O₁₅などのタングステン・ブロンズ（T B）構造（Tungsten-bronze）、S r B i₂T a₂O₉, B i₄T i₃O₁₂などのビスマス層状構造（Bismuth layer-structure ferroelectric, BLSF）等、L a₂T i₂O₇などのパイロクロア構造（Pyrochlore）に分類される。

【0012】

また、高分子強誘電体は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を始め、フッ化ビニリデン（P D V）と三フッ化エチレンの共重合体のP（V D F／T r E F）などがあり、高分子の重合反応により作製される。強誘電体に関しての詳細は、非特許文献3を参考されたい。

【0013】

上述した強誘電体材料のうち、F e R A Mには主に酸化物強誘電体が用いられている。さらに、酸化物強誘電体の中でよく使用されているのは、ペロブスカイト構造を持つ強誘電体（以下、ペロブスカイト型強誘電体と呼ぶ）の中でもP b（Z r, T i）O₃（P Z T）で代表される鉛系強誘電体である。しかしながら、鉛含有物や鉛酸化物は、労働安全衛生法により規制される材料であり、生態への影響や環境負荷の増大などが懸念される。このため欧米では、生態学的見知及び公害防止の面から規制対象となりつつある。

【0014】

近年の環境負荷軽減の必然性から、非鉛系（無鉛）で鉛系強誘電体の性能に匹敵する強誘電体材料が世界的に注目されており、この中でも無鉛ペロブスカイト型強誘電体やビスマス層状構造強誘電体（B L S F）が有望とされている。しかし、鉛系強誘電体に比べ分極量が小さく成膜法・加工法ともに課題が多いのも事実である。

【0015】

フラッシュメモリの代わりとして期待されるF e R A Mには、主に、スタック型とF E T型に分類される。スタック型は、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mとも呼ばれ、この構造からスタック型キャパシタを持つものと、プレーナ型キャパシタを持つもの、立体型キャパシタを持つものがある。また、スタック型には、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mやこれを2つ重ねて安定動作化させた2トランジスタ2キャパシタ型F e R A Mがある。

【0016】

これらの構造では、強誘電体からなる層の分極の向きを電流として検出することで、「on」あるいは「off」のデータとして取り出す機能を持っている。強誘電体の分極は、電圧を印加してなくても保持できることから不揮発性を有するが、この構造では、デー

ノ読み出し時にリークを破壊してしまい、リークの再生と回復が必要となり同速化に悩むという問題や、1つの素子の占有する面積が大きいため、高集積化には向かないという欠点がある。

【0017】

上述したスタック型F e R A Mに対し、F E T型F e R A Mは、次世代を担うF e R A Mとして期待されている。F E T型F e R A Mは、1トランジスタ型F e R A Mとも呼ばれ、この構造から、M O S F E Tのゲート電極とチャネル領域のゲート絶縁膜の代わりに強誘電体膜を配置したM F S (Metal-ferroelectric-semiconductor) 型F e R A M、M O S F E Tのゲート電極の上に強誘電体膜を配置したM F M I S (Metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor) 型F e R A M、さらにM O S F E Tのゲート電極とゲート絶縁膜の間に強誘電体膜を配置したM F I S (Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor) 型F e R A Mなどの1トランジスタ型F e R A Mがある(非特許文献4参照)。

【0018】

これらのF e R A Mは、M O S F E Tの動作に強誘電体の分極を適用させたものであり、分極の状態により、ゲート絶縁膜直下の半導体表面にチャネルが形成される場合と、形成されない場合との状態を作り出し、このときのソースドレイン間の電流値を読み取り、電氣的なデジタル信号の「on」あるいは「off」として取り出すようにしている。

【0019】

F E T型F e R A Mでは、動作原理から、データ読み出しを行っても、強誘電体の分極量は変化しないことから非破壊読み出しが可能であり、高速動作が期待されている。また、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mに比べて専有面積も小さくできることから、高集積化に有利である特徴を持つ。

【0020】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに発見するには至らなかった。

【特許文献1】特開平8-031960号公報

【非特許文献1】サイモン・ジー著、「フィジクス・オブ・セミコンダクター・デバイス」、1981年、(S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, Inc.)

【非特許文献2】舛岡富士雄著、応用物理、73巻、第9号、頁1166、2004年。

【非特許文献3】塩寄忠 監修、「強誘電体材料の開発と応用」、シーエムシー出版

【非特許文献4】猪俣浩一郎、田原修一、有本由弘編、「M R A M技術—基礎からL S I 応用まで—」、サイベック

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

しかしながら、実際には、1トランジスタ型F e R A MのうちM F I S型F e R A Mでは、強誘電体膜と半導体の間にゲート絶縁膜があるために、強誘電体の分極量を打ち消すような減分極電界が発生する。さらに、上述した構成を実現するためには、一般的に非晶質(アモルファス)である絶縁膜の上に、分極特性と配向性を持つ高品質な高誘電体を成膜することになる。ところが、後に説明する既存の成膜手法を用いては、絶縁膜上に高配向性の強誘電体を形成することが難しかった。

【0022】

このため、従来技術で作製されたM F I S型F e R A Mは、減分極電界により分極が持ちこたえることができず、長時間のデータ保持ができなかった。さらに、半導体の上に形成する絶縁膜の品質が乏しい場合、電界により生じるリーク電流によって、強誘電体の分極量がさらに低下してしまう。これらのために、現状のM F I S型F e R A Mにおいては、メモリとしての動作のデータ保持期間(データ寿命)が10日程度に留まっており、実

用にははと速いのが利点である。

【0023】

ところで、MF MIS型FeRAMにおいては、結晶の金属電極(PtやSrRuO₂などが一般的)の上に強誘電体を形成できるため、MF IS型FeRAM構造のように絶縁膜の上に強誘電体を形成する必要がなく高品質な成膜ができる。しかしながら、強誘電体は、金属上に対してもいまだ安定した成膜方法が提案されておらず、やはり、半導体上の絶縁膜による減分極電界による分極低下が問題となり長期のメモリ保持が実現されていない。

【0024】

一方、MF S型FeRAMでは、半導体上の絶縁膜を必要としないために、原理的に減分極電界による分極の低下を回避できる。しかし、ゾルゲル法やMOCVD法などの強誘電体成膜方法では高温の成膜温度が必要となるために、Siなどの半導体表面が酸化又は変質していまい、界面に酸化膜や欠陥を多く形成してしまう。この結果、半導体と強誘電体との界面に酸化膜(界面酸化膜)が形成されてしまった場合、MF IS型FeRAMと同様に減分極電界が生じてしまう。

【0025】

界面酸化膜が形成されなくても、界面に欠陥準位を多く形成した場合、電荷蓄積の電荷の影響が大きくなり、正確なメモリ動作ができなくなる。また、形成した強誘電体膜の品質が低い場合、膜中にリーク電流が流れてしまい長期間の分極特性を保持できないことが多く報告されている。

【0026】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より安定に記憶保持が行えるメモリ装置が実現できるなど、新たな機能を有する金属酸化物薄膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0027】

本発明に係る金属酸化物薄膜は、少なくとも第1金属及び酸素から構成された基部層と、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層中に分散された複数の微結晶粒とを少なくとも備えるようにしたものである。このように構成された金属酸化物薄膜は、2つの抵抗値の状態が存在する。

【0028】

上記金属酸化物薄膜において、基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さい状態であってもよい。また、基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素の柱状結晶を含む状態であってもよい。また、基部層に接して配置され、少なくとも第1金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも1つである金属酸化物単一層を備えていてもよい。ここで、金属酸化物単一層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さい状態であってもよい。なお、金属酸化物単一層は、微結晶粒を含まない。

【0029】

上記金属酸化物薄膜において、第1金属はチタンであり、第2金属はビスマスであり、基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態であればよい。

【0030】

本発明に係る金属酸化物薄膜の形成方法は、所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる第1プラズマを生成し、第1金属と第2金属とから構成されたターゲットに負のバイスを印加して第1プラズマより発生した粒子をターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、ターゲットを構成する材料を基板の上に堆積することで、少なくとも第1金属及び酸素とから構成した基部層と、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層の中に分散された複数の微結晶粒とを少なくとも備える金属酸

に物質膜を基板の上に形成する上性を備え、第1メタ層は、電子サイクロトロン共振により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共振プラズマであり、基板は所定温度に加熱された状態とするようにしたものである。

【0031】

上記金属酸化物薄膜の形成方法において、第1金属はチタンであり、第2金属はビスマスであればよい。

【発明の効果】

【0032】

以上説明したように、本発明によれば、例えばチタンなどの第1金属と酸素とから構成された基部層と、第1金属、例えばビスマスなどの第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層中に分散された複数の微結晶粒とを少なくとも備えるようにしたので、より安定に記憶保持が行えるメモリ装置が実現できるなど、新たな機能を有する金属酸化物薄膜が提供できるようになるという優れた効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態におけるメモリ素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図(a)及び部分断面図(b)である。以下は、本発明に係る金属酸化物薄膜を、メモリ素子に適用した場合を例にして説明する。図1に示すメモリ素子は、例えば、単結晶シリコンからなる基板101の上に絶縁層102、下部電極層103、BiとTiとOとから構成された膜厚30～200nm程度の金属酸化物層104、上部電極105を備えるようにしたものである。

【0034】

基板101は、半導体、絶縁体、金属などの導電性材料のいずれから構成されていてもよい。基板101が絶縁材料から構成されている場合、絶縁層102はなくてもよい。また、基板101が導電性材料から構成されている場合、絶縁層102、下部電極層103はなくてもよく、この場合、導電性材料から構成された基板101が、下部電極となる。

【0035】

下部電極層103、上部電極105は、例えば、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、金(Au)、銀(Ag)などの貴金属を含む遷移金属の金属から構成されていればよい。また、下部電極層103、上部電極105は、窒化チタン(TiN)、窒化ハフニウム(HfN)、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、鉛酸スズ(ITO)、フッ化ランタン(LaF₃)などの遷移金属の窒化物や酸化物やフッ化物等の化合物、さらに、これらを積層した複合膜であってもよい。

【0036】

図1に示したメモリ素子の構成の具体例について説明すると、例えば、下部電極層103は、膜厚10nmのルテニウム膜であり、金属酸化物層104は、膜厚40nmのBiとTiとからなる金属酸化物膜であり、上部電極105は、金から構成されたものである。なお、前述したように、基板101及び絶縁層102の構成は、これに限るものではなく、電気特性に影響を及ぼさなければ、他の材料も適当に選択できる。

【0037】

次に、本発明に係る金属酸化物薄膜から構成された金属酸化物層104について、より詳細に説明する。金属酸化物層104は、図1(b)に拡大して示すように、Bi₄Ti₃O₁₂の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる基部層141の中に、Bi₄Ti₃O₁₂の結晶からなる粒径3～15nm程度の複数の微結晶粒142が分散されて構成されたものである。これは、透過型電子顕微鏡の観察により確認されている。基部層141は、ビスマスの組成がほぼ0となるTiO_xの場合もある。言い換えると、基部層141は、2つの金属から構成されている金属酸化物において、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態の層である。なお、図1(b)は、金属酸化物層104の概略的な状態を模式的に示す断面図である。

【0038】

このような金属酸化物層104を用いたメモリ素子によれば、以降に説明するものに、2つの状態が保持される機能素子が実現できる。図1に示す機能素子の特性について説明する。この特性は、下部電極層103と上部電極105との間に電圧を印加することで調査されたものである。下部電極層103と上部電極105との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測すると、図2に示す結果が得られた。図2において、縦軸は、電流値を面積で除した電流密度である。

【0039】

以下、図2を説明し、あわせて本発明の金属酸化物薄膜を用いたメモリ素子の動作原理を説明する。ただし、ここで説明する電圧値や電流値は、実際の素子で観測されたものを例としている。従って、本現象は、以下に示す数値に限るものではない。実際に素子に用いる膜の材料や膜厚、及び他の条件により、他の数値が観測されることがある。

【0040】

図2は上部電極に印加する電圧をゼロから正の方向に増加させた後にゼロに戻し、さらに負の方向に減少させ、最後に再びゼロに戻したときに金属酸化物薄膜中を流れる電流値が描くヒステリシスの特性を表している。まずはじめに、上部電極105に電圧を0Vから正の方向に徐々に印加させた場合、金属酸化物層104を流れる正の電流は比較的少ない(0.1Vで約0.4 μ A程度)。

【0041】

しかし、0.5Vを超えると急激に正の電流値が増加し始める。さらに約1Vまで電圧を上げた後、逆に正の電圧を減少させていくと、1Vから約0.7Vまでは電圧値の減少にも拘わらず、正の電流値はさらに増加する。電圧値が約0.7V以下になると、電流値も減少に転じるが、このときの正の電流は先と比べて流れやすい状態であり、電流値は0.1Vで約4 μ A程度である(先の約10倍)。印加電圧をゼロに戻すと、電流値もゼロとなる。

【0042】

次に上部電極105に負の電圧を印加していく。この状態では、負の電圧が小さいときは、前の履歴を引き継ぎ、比較的大きな負の電流が流れる。ところが、-0.5V程度まで負の電圧を印加すると、負の電流が突然減少し始め、この後、約-1V程度まで負の電圧を印加しても負の電流値は減少し続ける。最後に、-1Vから0Vに向かって印加する負の電圧を減少させると、負の電流値も共にさらに減少し、ゼロに戻る。この場合のときは、負の電流は流れ難く、-0.1Vで約-0.5 μ A程度である。

【0043】

以上に説明したような、金属酸化物層104中を流れる電流のヒステリシスは、上部電極105に印加する電圧により金属酸化物層104の抵抗値が変化することが原因で発現すると解釈できる。ある一定以上の大きさの正の電圧 V_{W1} を印加することにより、金属酸化物層104は電流を流しにくい「低抵抗状態」(データ「1」)に遷移する。一方、ある一定の大きさの負の電圧 V_{W0} を印加することにより、金属酸化物層104は電流が流れにくい「高抵抗状態」(データ「0」)に遷移すると考えられる。

【0044】

金属酸化物層104には、これらの低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、各々の状態は、前述した一定以上の正あるいは負の電圧を印加しない限り、各状態を維持する。なお、 V_{W1} の値は約+1V程度であり、 V_{W0} の値-1V程度であり、高抵抗状態と低抵抗状態の抵抗比は約10~100程度である。上記のような、電圧により金属酸化物層104の抵抗がスイッチする現象を用いることで、図1に示す機能素子により、不揮発性で非破壊読み出し動作が可能なメモリ素子が実現できる。

【0045】

金属酸化物薄膜を用いた図1に示す素子をメモリ素子として用いる場合についてDC電圧を用いると、メモリ動作は以下のように行う。まず、 V_{W1} 以上の大きさの正の電圧を印加し、金属酸化物層104を低抵抗状態に遷移させる。これはメモリとしてデータ「1」を書き込むことに対応する。このデータ「1」は、読み出し電圧 V_R における電流値 I_{R1}

を既測することにより読み出しが可能となる。 V_R としては、伏電が遷移しない程度のなるべく小さな値で、かつ抵抗比が十分に現れるような値を選択することが重要となる（上記の例では0.1V程度が適当）。これにより、低抵抗状態、すなわちデータ「1」を破壊することなく、何回も読み出すことが可能となる。

【0046】

一方、 V_{W0} 以上の大きさの負の電圧を印加することにより、金属酸化物層104を高抵抗状態に遷移させ、データ「0」を書き込むことができる。この状態の読み出しはと全く同様に、読み出し電圧 V_R における電流値 J_{R0} を観測することにより、行うことができる（ $J_{R1}/J_{R0} \approx 10 \sim 100$ ）。また、電極間に通電がない状態では、金属酸化物層104は各状態を保持するため不揮発性を有しており、書き込み時と読み出し時以外には、電圧を印加する必要はない。なお、本素子は、電流を制御するスイッチ素子としても用いることができる。

【0047】

ここで図1に示した素子におけるデータ保持特性について、図3に示す。例えば、上部電極に正の電圧 V_{W1} を印加して、図2に示す低抵抗状態（データ「1」）に遷移させた後、読み出し電圧 V_R を印加して電流値 J_{R1} を観測する。次に、上部電極に負の電圧 V_{W0} を印加することで高抵抗状態に遷移させ、データ「0」を書き込んだ状態とし、この後、一定時間毎に上部電極に読み出し電圧 V_R を印加し、電流値 J_{R0} を観測する。メモリ素子としてのON/OFF比は、 J_{R1}/J_{R0} の値として表せるので、図3では、 J_{R1}/J_{R0} の値を縦軸とし、上述した観測により得られた J_{R1}/J_{R0} の値の経時に伴う変化を示した。

【0048】

観測されたON/OFF比は、経時に伴い徐々に減少する傾向が示されているが、十分にデータの判別が可能な範囲である。図3に黒丸で示す観測結果による外挿直線（破線）から予想される1000分後のON/OFF比は21程度であり、この時点でも判別は可能である。このように、図1に示す素子によれば、少なくとも1000分の保持時間を有していることがわかる。また、以上の実施の形態では、印加した電圧は直流であったが、適当な幅と強さのパルス電圧を印加しても同様の効果は得られる。

【0049】

次に、図1に示したメモリ素子の製造方法例について説明することで、本実施の形態における金属酸化物薄膜の製造方法について説明する。なお、以降では、ECRプラズマスパッタ法を例に各薄膜の形成方法を説明しているが、これに限るものではなく、他の成膜技術や方法を用いるようにしてもよいことは、いうまでもない。

【0050】

まず、図4(a)に示すように、主表面が面方位(100)で抵抗率が $1 \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ のp形のシリコンからなる基板101を用意し、基板101の表面を硫酸と過酸化水素水の混合液と純水と希フッ化水素水とにより洗浄し、このあと乾燥させる。ついで、洗浄・乾燥した基板101の上に、絶縁層102が形成された状態とする。絶縁層102の形成では、上述したECRスパッタ装置を用い、ターゲットとして純シリコン(Si)を用い、プラズマガスとしてアルゴン(Ar)と酸素ガスをを用いたECRスパッタ法により、シリコン基板101の上に、表面を覆う程度にSi-O分子によるメタルモードの絶縁層102を形成する。

【0051】

例えば、 10^{-5} Pa台の内部圧力に設定されているプラズマ生成室内に流量20sccm程度でArガスを導入し、内部圧力を $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa程度にし、ここに、2.45GHzのマイクロ波(500W程度)と0.0875Tの磁場とを供給して電子サイクロトロン共鳴条件とすることで、プラズマ生成室内にArのプラズマが生成された状態とする。なお、sccmは流量の単位あり、 $0^\circ\text{C} \cdot 1$ 気圧の流体が1分間に 1 cm^3 流れることを示す。また、T(テスラ)は、磁束密度の単位であり、 $1 \text{ T} = 10000$ ガウスである。

【0052】

上述したことにより生成されたプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室の側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置されたシリコンターゲットに、高周波電源より13.56 MHzの高周波電力（例えば500 W）を供給する。このことにより、シリコンターゲットにArイオンが衝突してスパッタリング現象が起これ、Si粒子が飛び出す。シリコンターゲットより飛び出したSi粒子は、プラズマ生成室より放出されたプラズマ、及び導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共にシリコン基板101の表面に到達し、活性化された酸素により酸化され二酸化シリコンとなる。以上のことにより、シリコン基板101上に二酸化シリコンからなる例えば100 nm程度の膜厚の絶縁層102が形成された状態とすることができる（図4（a））。

【0053】

なお、絶縁層102は、この後に形成する下部電極層103と上部電極105に電圧を印加した時に、シリコン基板101に電圧が洩れて、所望の電気的特性に影響することがないように絶縁を図るものである。例えば、シリコン基板の表面を熱酸化法により酸化することで形成した酸化シリコン膜を絶縁層102として用いるようにしてもよい。絶縁層102は、絶縁性が保てればよく、酸化シリコン以外の他の絶縁材料から構成してもよく、また、絶縁層102の膜厚は、100 nmに限らず、これより薄くてもよく厚くてもよい。絶縁層102は、上述したECRスパッタによる膜の形成では、シリコン基板101に対して加熱はしていないが、シリコン基板101を加熱しながら膜の形成を行ってもよい。

【0054】

以上のようにして絶縁層102を形成した後、今度は、ターゲットとして純ルテニウム（Ru）を用いた同様のECRスパッタ法により、絶縁層102の上にルテニウム膜を形成することで、図4（b）に示すように、下部電極層103が形成された状態とする。Ru膜の形成について詳述すると、Ruからなるターゲットを用いたECRスパッタ装置において、例えば、まず、絶縁層を形成したシリコン基板を400℃に加熱し、また、プラズマ生成室内に、例えば流量7 sccmで希ガスであるArガスを導入し、加えて、例えば流量5 sccmでXeガスを導入し、プラズマ生成室の内部を、例えば 10^{-2} ~ 10^{-3} Pa台の圧力に設定する。

【0055】

ついで、プラズマ生成室内に電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与え、この後、2.45 GHzのマイクロ波（例えば500 W）をプラズマ生成室内に導入し、プラズマ生成室にArとXeのECRプラズマが生成した状態とする。生成されたECRプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置されたルテニウムターゲットに、13.56 MHzの高周波電力（例えば500 W）を供給する。このことにより、スパッタリング現象が起き、ルテニウムターゲットよりRu粒子が飛び出す。ルテニウムターゲットより飛び出したRu粒子は、シリコン基板101の絶縁層102表面に到達して堆積する。

【0056】

以上のことにより、絶縁層102の上に、例えば10 nm程度の膜厚の下部電極層103が形成された状態が得られる（図4（b））。下部電極層103は、この後に形成する上部電極105との間に電圧を印加した時に、金属酸化物層104に電圧が印加できるようにするものである。従って、導電性が持てればルテニウム以外から下部電極層103を構成してもよく、例えば、白金から下部電極層103を構成してもよい。ただし、二酸化シリコンの上に白金膜を形成すると剥離しやすいことが知られているが、これを防ぐためには、チタン層や窒化チタン層もしくはルテニウム層などを介して白金層を形成する積層構造とすればよい。また、下部電極層103の膜厚も10 nmに限るものではなく、これより厚くてもよく薄くてもよい。

【0057】

ところで、上述したようにECRスパッタ法によりRuの膜を形成するときに、シリコン基板101を400℃に加熱したが、加熱しなくても良い。ただし、加熱を行わない場

ロ、ルノーフォームの二酸化シリコンへの面付はが低くなるため、剥がれが生じる恐れがあり、これを防ぐために、基板を加熱して膜を形成する方が望ましい。

【0058】

以上のようにして下部電極層103を形成した後、BiとTiの割合が4:3の酸化物焼結体(Bi-Ti-O)からなるターゲットを用い、プラズマガスとしてアルゴン(Ar)と酸素ガスとを用いたECRスパッタ法により、図4(c)に示すように、下部電極層103の上に、表面を覆う程度に、金属酸化物層104が形成された状態とする。

【0059】

金属酸化物層104の形成について詳述すると、まず、300℃~700℃の範囲に基板101が加熱されている状態とする。また、プラズマ生成室内に、例えば流量20sccmで希ガスであるArガスを導入し、例えば 10^{-3} Pa~ 10^{-2} Pa台の圧力に設定する。この状態で、プラズマ生成室に電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与え、この後、2.45GHzのマイクロ波(例えば500W)をプラズマ生成室に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室にECRプラズマが生成された状態とする。

【0060】

生成されたECRプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置された焼結体ターゲットに、13.56MHzの高周波電力(例えば500W)を供給する。このことにより、焼結体ターゲットにAr粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Bi粒子とTi粒子が飛び出す。

【0061】

焼結体ターゲットより飛び出したBi粒子とTi粒子は、プラズマ生成室より放出されたECRプラズマ、及び、放出されたECRプラズマにより活性化した酸素ガスと共に、加熱されている下部電極層103の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。なお、反応ガスとしての酸素(O₂)ガスは、以降にも説明するようにArガスとは個別に導入され、例えば、例えば流量1sccmで導入されている。焼結体ターゲットは酸素を含んでいるが、酸素を供給することにより堆積している膜中の酸素不足を防ぐことができる。以上に説明したECRスパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚40nm程度の金属酸化物層104が形成された状態が得られる(図4(c))。

【0062】

なお、形成した金属酸化物層104に、不活性ガスと反応性ガスのECRプラズマを照射し、膜質を改善するようにしてもよい。反応性ガスとしては、酸素ガスに限らず、窒素ガス、フッ素ガス、水素ガスを用いることができる。また、この膜質の改善は、絶縁層102の形成にも適用可能である。また、基板温度を300℃以下のより低い温度条件として金属酸化物層104を形成した後に、酸素雰囲気中などの適当なガス雰囲気中で、形成した金属酸化物層104をアニール(加熱処理)し、膜質の特性を大きく改善するようにしてもよい。

【0063】

以上のようにして金属酸化物層104を形成した後、図4(e)に示すように、金属酸化物層104の上に、所定の面積のAuからなる上部電極105が形成された状態とすることで、本実施の形態における金属酸化物薄膜からなる層を用いた素子が得られる。上部電極105は、よく知られたリフトオフ法と抵抗加熱真空蒸着法による金の堆積とにより形成できる。なお、上部電極105は、例えば、Ru、Pt、TiNなどの他の金属材料や導電性材料を用いるようにしてもよい。なお、Ptを用いた場合、密着性が悪く剥離する可能性があるので、Ti-Pt-Auなどの剥離し難い構造とし、この上でフォトリソグラフィやリフトオフ処理などのパターニング処理をして所定の面積を持つ電極として形成する必要がある。

【0064】

以上に説明したECRスパッタによる各層の形成は、図5に示すようなECRスパッタ装置を用いればよい。図5に示すECRスパッタ装置について説明すると、まず、処理室

501とこれに連通するプラズマ生成室502とを備えている。処理室501は、図示していない真空排気装置に連通し、真空排気装置によりプラズマ生成室502とともに内部が真空排気される。処理室501には、膜形成対象の基板101が固定される基板ホルダ504が設けられている。基板ホルダ504は、図示しない傾斜回転機構により所望の角度に傾斜し、かつ回転可能とされている。基板ホルダ504を傾斜して回転させることで、堆積させる材料による膜の面内均一性と段差被覆性とを向上させることが可能となる。

【0065】

また、処理室501内のプラズマ生成室502からのプラズマが導入される開口領域において、開口領域を取り巻くようにリング状のターゲット505が備えられている。ターゲット505は、絶縁体からなる容器505a内に載置され、内側の面が処理室501内に露出している。また、ターゲット505には、マッチングユニット521を介して高周波電源522が接続され、例えば、13.56MHzの高周波が印加可能とされている。ターゲット505が導電性材料の場合、直流の負電圧を印加するようにしても良い。なお、ターゲット505は、上面から見た状態で、円形状だけでなく、多角形状態であっても良い。

【0066】

プラズマ生成室502は、真空導波管506に連通し、真空導波管506は、石英窓507を介して導波管508に接続されている。導波管508は、図示していないマイクロ波発生部に連通している。また、プラズマ生成室502の周囲及びプラズマ生成室502の上部には、磁気コイル（磁場形成手段）510が備えられている。これら、マイクロ波発生部、導波管508、石英窓507、真空導波管506により、マイクロ波供給手段が構成されている。なお、導波管508の途中に、モード変換器を設けるようにする構成もある。

【0067】

図5のECRスパッタ装置の動作例について説明すると、まず、処理室501及びプラズマ生成室502内を 10^{-5} Paから 10^{-4} Paに真空排気した後、不活性ガス導入部511より不活性ガスであるアルゴンガスを導入し、また、反応性ガス導入部512より酸素ガスなどの反応性ガスを導入し、プラズマ生成室502内を例えば 10^{-3} ～ 10^{-2} Pa程度の圧力にする。この状態で、磁気コイル510よりプラズマ生成室502内に0.0875Tの磁場を発生させた後、導波管508、石英窓507を介してプラズマ生成室502内に2.45GHzのマイクロ波を導入し、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを発生させる。

【0068】

ECRプラズマは、磁気コイル510からの発散磁場により、基板ホルダ504の方向にプラズマ流を形成する。生成されたECRプラズマのうち、電子は磁気コイル510で形成される発散磁場によりターゲット505の中を貫通して基板101の側に引き出され、基板101の表面に照射される。このとき同時に、ECRプラズマ中のプラスイオンが、電子による負電荷を中和するように、すなわち、電界を弱めるように基板101側に引き出され、成膜している層の表面に照射される。このように各粒子が照射される間に、プラスイオンの一部は電子と結合して中性粒子となる。

【0069】

なお、図5の薄膜形成装置では、図示していないマイクロ波発生部より供給されたマイクロ波電力を、導波管508において一旦分岐し、プラズマ生成室502上部の真空導波管506に、プラズマ生成室502の側方から石英窓507を介して結合させている。このようにすることで、石英窓507に対するターゲット505からの飛散粒子の付着が、防げるようになり、ランニングタイムを大幅に改善できるようになる。

【0070】

次に、ECRスパッタ法により形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の特性について、より詳細に説明する。発明者らは、ECRスパッタ法を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の形成について注意深く観察を繰り返すことで、温度と導入する酸素流量によって、形成される Bi_4Ti_3

の組成が制御できることを示した。なお、このヘパツ成膜では、ヒヘマヘチタンが4:3の組成を持つように形成された酸化物焼結体ターゲット($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_x$)を用いている。図6は、ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。図6は、基板に単結晶シリコンを用い、基板温度を420℃とした条件の結果である。

【0071】

図6より、酸素流量が0~0.5 sccmと小さいとき、酸素流量が0.5~0.8 sccmの時、酸素流量が0.8 sccm以降の時の領域に分かれることがわかる。この特性について、高周波誘導結合プラズマ発光(ICP)分析と透過型電子顕微鏡の断面観察を実施し、成膜された膜を詳細に調べた。調査の結果、酸素流量が0~0.5 sccmと小さい時には、ターゲット205にBi-Ti-Oの焼結ターゲットを使用しているのにも拘わらず、Biがほとんど含まれないTi-Oが主成分の結晶膜が形成されていることが判明した。この酸素領域を酸素領域Aとする。

【0072】

また、酸素流量が0.8~3 sccm程度の場合は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の微結晶又は柱状結晶で成膜していることが判明した。この酸素領域を酸素領域Cとする。さらに、酸素流量が3 sccm以上の場合には、Biの割合が多い膜となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成からずれてしまうことが判明した。この酸素領域を酸素領域Dとする。さらにまた、酸素流量が0.5~0.8 sccmの場合は、酸素領域Aの膜と酸素領域Cの中間的な成膜となることが判明した。この酸素領域を酸素領域Bとする。

【0073】

これらの供給する酸素に対して、4つの領域に分かれて、組成変化することは今まで知られておらず、ECRスパッタ法でBi-Ti-Oの焼結ターゲットを用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の特徴的な成膜特性であるといえる。この領域を把握した上で、成膜を制御することで所望の組成と膜質の膜が得られることになる。さらに別の厳密な測定結果より、得られた膜が強誘電性を明らかに示す成膜条件は、化学量論的組成が実現できている酸素領域Cであることが判明した。

【0074】

次に、図6中の酸素領域A内の α 、酸素領域B内の β 、酸素領域C内の γ の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜の状態について、図7を用いて説明する。図7は、作製した薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。図7において、(a)、(b)、(c)、(d)は、顕微鏡写真であり、(a')、(b')、(c')、(d')は、各々の状態を模式的に示した模式図である。まず、酸素流量を0とした条件 α では、図7(a)及び図7(a')に示すように、膜全体が柱状結晶から構成されている。条件 α で作製した薄膜の元素の組成状態をEDS(エネルギー分散形X線分光)法で分析すると、ピスマスが含まれていなく、この膜は、酸化チタンであることがわかる。

【0075】

次に、酸素流量を0.5 sccmとした条件 β では、図7(b)及び図7(b')に示すように、作製した薄膜は2層に分離しており、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層144と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む基部層141とから構成され、基部層141の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径3~15 nm程度の複数の微結晶粒142が分散している状態が確認される。基部層141は、非晶質の状態となっている。

【0076】

次に、酸素流量を1 sccmとした条件 γ では、図7(c)及び図7(c')に示すように、基部層141の中に微結晶粒142が分散している状態が確認される。ただし、基部層141及び金属酸化物単一層144は、ともにほぼピスマスが存在していない状態となっている。図7(c)に示す顕微鏡写真の状態は、図1(b)に示した状態と同等である。以上に示した状態は、成膜時の温度条件が420℃である。なお、図7(d)及び図7(d')は、酸素流量を1 sccmとした条件で作製した膜の観察結果であるが、以降に説明す

るよりに、膜形成時の温度条件が異なる。

【0077】

ECRスパッタ法により形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の特徴は、成膜温度にも関係する。図8は、基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示したものである。図8には、図6に示した酸素領域Aと酸素領域Cと酸素領域Dに相当する酸素流量の成膜速度と屈折率の変化が示してある。図8に示すように、成膜速度と屈折率が、温度に対してともに変化することがわかる。

【0078】

まず、屈折率に注目すると、酸素領域A、酸素領域C、酸素領域Dのいずれの領域に関して同様の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約250℃程度までの低温領域では、屈折率は約2と小さくアモルファス的な特性を示している。300℃から600℃での中間的な温度領域では、屈折率は、約2.6と論文などで報告されているバルクに近い値となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶化が進んでいることがわかる。これらの数値に関しては、例えば、山口らのジャパニーズ・ジャーナル・アプライド・フィジクス、第37号、5166頁、1998年、(Jpn. J. Appl. Phys., 37, 5166 (1998).)などを参考にさせていただきたい。

【0079】

しかし、約600℃を超える温度領域では、屈折率が大きくなり表面モフォロジ（表面凹凸）が大きくなってしまい結晶性が変化しているものと思われる。この温度は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のキュリー温度である675℃よりも低いが、成膜している基板表面にECRプラズマが照射されることでエネルギーが供給され、基板温度が上昇して酸素欠損などの結晶性の悪化が発生しているとすれば、上述した結果に矛盾はないものとする。成膜速度の温度依存性についてみると、各酸素領域は、同じ傾向の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約200℃までは、温度と共に成膜速度が上昇する。しかし、約200℃から300℃の領域で、急激に成膜速度が低下する。

【0080】

約300℃に達すると成膜速度は600℃まで一定となる。この時の各酸素領域における成膜速度は、酸素領域Aが約1.5nm/min、酸素領域Cが約3nm/min、酸素領域Dが約2.5nm/minであった。以上の結果から、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶膜の成膜に適した温度は、屈折率がバルクに近くなり、成膜速度が一定となる領域であり、上述の結果からは、300℃から600℃の温度領域となる。

【0081】

上述した成膜時の温度条件により、金属酸化物層の状態は変化し、図7(c)に示した状態となる酸素流量条件で、成膜温度条件を450℃と高くすると、図7(d)及び図7(d')に示すように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の柱状結晶からなる寸法（グレインサイズ）20～40nm程度の複数の柱状結晶部143の中に、寸法が3～15nm程度の微結晶粒142が観察されるようになる。この状態では、柱状結晶部143が、図7(c)及び図7(c')に示す基部層141に対応している。なお、図7に示すいずれの膜においても、XRD（X線回折法）測定では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の(117)軸のピークが観測される。また、前述した透過型電子顕微鏡の観察において、微結晶粒142に対する電子線回折により、微結晶粒142は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の(117)面を持つことが確認されている。

【0082】

一般に、強誘電性を示す材料では、キュリー温度以上では結晶性が保てなくなり、強誘電性が発現されなくなる。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのBiとTiと酸素とから構成される強誘電材料では、キュリー温度が675℃付近である。このため、600℃に近い温度以上になると、ECRプラズマから与えられるエネルギーも加算され、酸素欠損などが起こりやすくなるため、結晶性が悪化し、強誘電性が発現され難くなるものと考えられる。

【0083】

また、X線回折による解析により、上記の温度領域で、酸素流量Cで成膜した Bi_4T

13012膜は、(111)配向した膜であることが判明した。このよな不活性成膜したBi₄Ti₃O₁₂膜は、100nm程度の厚さにすると2MV/cmを超える十分な電気耐圧性を示すことが確認された。以上に説明したように、ECRスパッタを用い、図6や図8で示される範囲内でBi₄Ti₃O₁₂膜を形成することにより、膜の組成と特性を制御することが可能となる。

【0084】

ところで、金属酸化物層104は、図9に示す状態も観察されている。図9に示す金属酸化物層104は、Bi₄Ti₃O₁₂の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層144と、複数の微結晶粒142が分散している基部層141との積層構造である。図9に示す状態も、図1(b)及び図7に示す状態と同様に、透過型電子顕微鏡の観察により確認されている。上述した各金属酸化物層の状態は、形成される下層の状態や、成膜温度、成膜時の酸素流量により変化し、例えば、金属材料からなる下地の上では、酸素流量が図8に示すβ条件の場合、図7(b)もしくは図9に示す状態となることが確認されている。

【0085】

上述したように、微結晶粒が観察される成膜条件の範囲において、基部層が非晶質の状態の場合と柱状結晶が観察される場合とが存在するが、いずれにおいても、微結晶粒の状態には変化がなく、観察される微結晶粒は、寸法が3~15nm程度となっている。このように、微結晶粒が観察される状態の金属酸化物層において、前述したように、低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、図7(a)及び図7(a')に示す状態の薄膜では、上記2つの安定状態が得られない。

【0086】

従って、図1(b)及び図7(b)~図7(d')、及び図9に示す状態となっている金属酸化物薄膜によれば、図2を用いて説明したように、メモリ素子などの2つの状態が保持される機能素子を実現することが可能となる。この特性は、上述したECRスパッタにより膜を形成する場合、図6の酸素領域B、Cの条件で形成した膜に得られていることになる。また、図8に示した成膜温度条件に着目すると、上記特性は、成膜速度が低下して安定し、かつ屈折率が上昇して2.6程度に安定する範囲の温度条件で、上述した特性の薄膜が形成できる。

【0087】

上述では、ビスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物を例に説明したが、2つの状態が保持されるようになる特性は、少なくとも2つの金属と酸素とから構成されている他の金属酸化物薄膜においても得られるものと考えられる。少なくとも2つの金属と酸素とから構成され、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の部結晶粒が分散している状態であれば、図2を用いて説明した特性が発現するものと考えられる。

【0088】

例えば、BaTiO₃、Pb(Zr, Ti)O₃、(Pb, La)(Zr, Ti)O₃、LiNbO₃、LiTaO₃、PbNb₃O₆、PbNaNb₅O₁₅、Cd₂Nb₂O₇、Pb₂Nb₂O₇、(Bi, La)₄Ti₃O₁₂、SrBi₂Ta₂O₉などの金属酸化物薄膜であっても、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の部結晶粒が分散している状態であれば、前述した実施例と同様の作用効果が得られるものと考えられる。また、例えばビスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物の場合、金属酸化物薄膜中にランタン(La)やストロンチウム(ストロンチウム)が添加されている(La, Bi)TiO₂や(Sr, Bi)TiO₂のような状態とすることで、各抵抗値の状態を可変制御させることが可能となる。

【0089】

ところで、本実施の形態に係る金属酸化物薄膜によるメモリ素子の構成例は、図1に示した素子に限るものではない。例えば、図10(a)に示すように、絶縁性基板101aを用い、積層された下部電極層103a、103bを用いるようにしてもよい。また、図

10 (b) に示すように、絶縁性基板 101a を用い、下部電極層 103 にコンタクト電極 103c を設けるようにしてもよい。また、図 10 (c) に示すように、絶縁性基板 101a を用い、積層された上部電極 105a, 105b を用いるようにしてもよい。さらに、図 10 (d) に示すように、積層された下部電極層 103a, 103b と積層された上部電極 105a, 105b とを用いるようにしてもよい。

【0090】

また、図 11 (a) に示すように、ガラスからなる絶縁性の基板 501 を用いるようにしてもよい。この構造とすることによって、加工しやすいガラス基板などへの適用が可能となる。この場合、図 11 (b) に示すように、基板 501 に貫通孔形成してここにプラグを設け、基板 501 の裏面（下部電極層 103 の形成面の反対側）より電氣的コンタクトをとるようにしてもよい。また、金属酸化物層 104 は、波長 632.8 nm で測定したときの屈折率が 2.6 程度で光学的に透明であるため、図 11 に示す構成とすることで、ディスプレイへの応用が可能となる。また、金属酸化物層 104 を、10～200 nm の間で干渉色を発する厚さに形成することで、着色した状態の視覚効果が得られる。

【0091】

さらに、図 11 (c) に示すように、金属などの導電性を有する基板 511 を用いるようにしてもよい。また、図 11 (d) に示すように、基板 511 の上に接して下部電極 502 を備え、この上に金属酸化物層 503, 上部電極 504 を設けるようにしてもよい。図 11 (d) に示す構成とした場合、基板 511 と上部電極 504 との間に所定の電気信号を印加することが可能となる。

【0092】

また、図 11 (e) に示すように、金属板 521 の上に、金属酸化物層 512, 上部電極 513 を設けるようにしてもよい。この構成とした場合、金属板 521 が、下部電極層となる。図 11 (e) に示す構成にすることによって、熱伝導性のよい金属板 521 の上に各構成要素が形成されているので、より高い冷却効果が得られ、素子の安定動作が期待できる。

【0093】

なお、金属酸化物層は、膜厚が厚くなるほど電流が流れ難くなり抵抗が大きくなる。抵抗値の変化を利用してメモリを実現する場合、低抵抗状態と高抵抗状態の各々の抵抗値が問題となる。例えば、金属酸化物層の膜厚が厚くなると、低抵抗状態の抵抗値が大きくなり、S/N 比がとり難くなり、メモリの状態を判断し難くなる。一方、金属酸化物層の膜厚が薄くなり、リーク電流が支配的になると、メモリ情報が保持し難くなると共に、高抵抗状態の抵抗値が小さくなり、S/N 比がとり難くなる。

【0094】

従って、金属酸化物層は、適宜最適な厚さとした方がよい。例えば、リーク電流の問題を考慮すれば、金属酸化物層は、最低 10 nm の膜厚があればよい。また、低抵抗状態における抵抗値を考慮すれば、金属酸化物層は 300 nm より薄くした方がよい。発明者らの実験の結果、金属酸化物層の厚さが 30～200 nm であれば、メモリの動作が確認されている。

【0095】

上述では、1つの金属酸化物素子を例にして説明したが、以降に説明するように、複数の金属酸化物素子を配列させて集積させるようにしてもよい。例えば、図 12 (a) に示すように、絶縁性基板 601 の上に、共通となる下部電極層 602, 金属酸化物層 603 を形成し、金属酸化物層 603 の上に、各々所定距離離間して複数の上部電極 604 を形成すればよい。複数の上部電極 604 に対応して複数の金属酸化物素子が配列されたことになる。複数の上部電極 604 に対応する素子間の距離を導電性などを考慮して配置することで、安定した動作が期待できる。

【0096】

また、図 12 (b) に示すように、絶縁性基板 601 の上に、共通となる下部電極層 602 を形成し、下部電極層 602 の上に、金属酸化物層 613, 上部電極 614 からなる

複数の素子を配列させるようにしてもよい。例えば、形成した金属酸化物層で、ハミ法やICPエッチング、またECREッチングなど加工法を用いることで、個々の金属酸化物層613が形成できる。このように分離して構成することで、素子間の距離をより短くすることが可能となり、集積度をさらに向上させることができる。

【0097】

さらに、図12(c)に示すように、各々の素子を構成している金属酸化物層613の側面を、絶縁側壁615で覆うようにしてもよい。また、図12(d)に示すように、各素子に対応して複数の金属酸化物層613を形成し、各々分離している複数の金属酸化物層613の側部を充填するように、絶縁層625を形成するようにしてもよい。これらのように、素子毎に分離して形成した複数の金属酸化物層613の間を絶縁体で覆うことで、各素子間のリーク電流を減らして素子の安定性を高めることができる。

【0098】

また、図13に示すように、本発明の実施の形態における複数の素子をX方向にn個、Y方向にm個配列し、X方向バスを下部電極層に接続し、Y方向バスを上部電極に接続し、X方向バス及びY方向バスの各々に選択信号のスイッチ機能を備えたプロセッサユニットを接続することで、各素子にランダムにアクセスが可能なメモリが実現できる。

【0099】

例えば、図14の斜視図に示すように、下部電極801、金属酸化物層802、上部電極803からなる素子を配列し、各列の下部電極801に共通に各々Y方向バス812を接続し、各行の上部電極803に共通に各々X方向バス811を接続すればよい。選択する素子において交差するX方向バス811とY方向バス812とに前述したように所定の電圧を印加することで、データの書き込みや読み出しを行うことができる。このように構成した場合、読み出しのためのトランジスタなどが必要なく、メモリセルを上述した構成のメモリ素子だけで構成できるので、高集積化が可能である。

【0100】

また、上述では、金属酸化物層104が下部電極層103と上部電極105との間に接触して配置することで、素子を実現しているが、これに限るものではなく、図15の断面図に示すように、下部電極層103の上に、絶縁層106を介して金属酸化物層104が設けられているようにしてもよい。例えば、絶縁層106は、五酸化タンタルと二酸化シリコンとからなる膜厚5nmの多層膜であればよい。

【0101】

なお、絶縁層106は、二酸化シリコン、シリコン酸窒化膜、アルミナ、又は、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどの軽金属から構成された LiNbO_3 などの酸化物、 LiCaAlF_6 、 LiSrAlF_6 、 LiYF_4 、 LiLuF_4 、 KMgF_3 などのフッ化物から構成されていればよい。また、絶縁層106は、スカンジウム、チタン、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、及び、ランタン系列を含む遷移金属の酸化物及び窒化物、又は、以上の元素を含むシリケート（金属、シリコン、酸素の三元化合物）、及び、これらの元素を含むアルミネート（金属、アルミニウム、酸素の三元化合物）、さらに、以上の元素を2以上含む酸化物及び窒化物などから構成されていればよい。

【0102】

次に、図15に示したメモリ素子の製造方法例について、図16を用いて説明する。まず、図16(a)に示すように、主表面が面方位(100)で抵抗率が $1\sim 2\Omega\cdot\text{cm}$ のp形のシリコンからなる基板101を用意し、基板101の表面を硫酸と過酸化水素水の混合液と純水と希フッ化水素水とにより洗浄し、このあと乾燥させる。

【0103】

ついで、洗浄・乾燥した基板101の上に、絶縁層102が形成された状態とする。絶縁層102の形成では、図5に示したECRスパッタ装置を用い、処理室501内の基板ホルダ504にシリコン基板101を固定し、ターゲット505として純シリコン(Si)を用い、プラズマガスとしてアルゴン(Ar)と酸素ガスをを用いたECRスパッタ法に

より、シリコン基板101の上に、表面を覆う程度にRu膜を形成することで、下部電極層103が形成された状態とする。

【0104】

図5に示すECRスパッタ装置において、まず、プラズマ生成室502内に、不活性ガス導入部511より、例えば希ガスであるArガスを流量20sccm程度で導入し、プラズマ生成室502の内部を例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室502には、磁気コイル510にコイル電流を例えば28Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波（例えば500W）を供給し、これを導波管508、石英窓507、真空導波管506を介してプラズマ生成室502の内部に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室502にArのプラズマが生成された状態とする。

【0105】

上述したことにより生成されたプラズマは、磁気コイル510の発散磁場によりプラズマ生成室502より処理室501の側に放出される。また、プラズマ生成室502の出口に配置されたターゲット505に、高周波電源522より高周波電力（例えば500W）を供給する。このことにより、ターゲット505にAr粒子が衝突してスパッタリング現象が起こり、Si粒子がターゲット505より飛び出す。

【0106】

ターゲット505より飛び出したSi粒子は、プラズマ生成室502より放出されたプラズマ、及び、反応性ガス導入部512より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共にシリコン基板101の表面に到達し、活性化された酸素により酸化され二酸化シリコンとなる。以上のことにより、シリコン基板101上に二酸化シリコンからなる例えば100nm程度の膜厚の絶縁層102が形成された状態とすることができる（図16（a））。所定の膜厚まで形成した後、マイクロ波電力の供給を停止するなどにより、プラズマ照射を停止し、成膜を停止する。

【0107】

なお、絶縁層102は、この後に形成する下部電極層103と上部電極105に電圧を印加した時に、シリコン基板101に電圧が洩れて、所望の電気的特性に影響することがないように絶縁を図るものである。例えば、シリコン基板の表面を熱酸化法により酸化することで形成した酸化シリコン膜を絶縁層102として用いるようにしてもよい。絶縁層102は、絶縁性が保てればよく、二酸化シリコン以外の他の絶縁材料から構成してもよく、また、絶縁層102の膜厚は、100nmに限らず、これより薄くてもよく厚くてもよい。絶縁層102は、上述したECRスパッタによる膜の形成では、シリコン基板101に対して加熱はしていないが、シリコン基板101を加熱しながら膜の形成を行ってもよい。

【0108】

以上のようにして絶縁層102を形成した後、基板101を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット505として純ルテニウム（Ru）を用いた図5同様のECRスパッタ装置の基板ホルダ504に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン（Ar）とキセノン（Xe）を用いたECRスパッタ法により、図16（b）に示すように、絶縁層102の上に、表面を覆う程度にRu膜を形成することで、下部電極層103が形成された状態とする。

【0109】

Ru膜の形成について詳述すると、Ruからなるターゲット505を用いた図5に示すECRスパッタ装置において、まず、絶縁層を形成した基板を400℃に加熱する。ついで、プラズマ生成室502内に、不活性ガス導入部511より、例えば流量7sccmで希ガスであるArガスを導入し、例えば流量5sccmでXeガスを導入し、プラズマ生成室502の内部を、例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室502には、磁気コイル510にコイル電流を例えば26Aを供給することで電子サイクロト

シリコン基板の微場を与える。

【0110】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波（例えば500W）を供給し、これを導波管508、石英窓507、真空導波管を介してプラズマ生成室502内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室502にArとXeのプラズマが生成された状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル510の発散磁場によりプラズマ生成室502より処理室501側に放出される。また、プラズマ生成室502の出口に配置されたターゲット505に、高周波電極供給部より高周波電力（例えば500W）を供給する。このことにより、ターゲット505にAr粒子が衝突してスパッタリング現象が起こり、Ru粒子がターゲット505より飛び出す。ターゲット505より飛び出したRu粒子は、シリコン基板101の絶縁層102表面に到達し堆積する。

【0111】

以上のことにより、絶縁層102の上に、例えば10nm程度の膜厚の下部電極層103が形成された状態が得られる（図16（b））。下部電極層103は、この後に形成する上部電極105との間に電圧を印加した時に、金属酸化物層104と絶縁層106に電圧が印加できるようにするものである。従って、導電性が持てればルテニウム以外から下部電極層103を構成してもよく、また、膜厚も10nmに限るものではなく、これより厚くてもよく薄くてもよい。

【0112】

ところで、上述したようにECRスパッタ法によりRuの膜を形成するときに、シリコン基板101を400℃に加熱したが、加熱しなくても良い。ただし、加熱を行わない場合、ルテニウムの二酸化シリコンへの密着性が低下するため、剥がれが生じる恐れがあり、これを防ぐために、基板を加熱して膜を形成する方が望ましい。以上のようにして所望の膜厚にRuを堆積した後、マイクロ波電力の供給を停止するなどにより、プラズマ照射を停止し、成膜を停止する。

【0113】

以上のようにして下部電極層103を形成した後、基板101を装置内より大気中に搬出し、基板101を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット505として純タンタル（Ta）を用いた図5同様のECRスパッタ装置の基板ホルダ504に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン（Ar）と酸素ガスとを用いたECRスパッタ法により、図16（c）に示すように、下部電極層103の上に、表面を覆う程度に、絶縁層106が形成された状態とする。以下に説明するように、Ta-O分子によるメタルモード膜を形成し、絶縁層106とする。

【0114】

Ta-O分子によるメタルモード膜の形成について詳述すると、タンタルからなるターゲット505を用いた図5に示すECRスパッタ装置において、まず、プラズマ生成室502内に、不活性ガス導入部511より、希ガスである、例えば流量20sccmでArガスを導入し、プラズマ生成室502の内部を、例えば 10^{-3} Paから 10^{-2} Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室502には、磁気コイル510にコイル電流を例えば28Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

【0115】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波（例えば500W）を供給し、これを導波管508、石英窓507、真空導波管を介してプラズマ生成室502内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室502にArのプラズマが生成された状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル510の発散磁場によりプラズマ生成室502より処理室501の側に放出される。また、プラズマ生成室502の出口に配置されたターゲット505に、高周波電極供給部より高周波電力（例えば500W）を供給する。このことにより、ターゲット505にAr粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Ta粒子がターゲット505より飛び出す。

ターゲット 5 0 5 より飛び出した T a 粒子は、プラズマ生成室 5 0 2 より放出されたプラズマ、及び反応性ガス導入部 5 1 2 より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共にシリコン基板 1 0 1 の下部電極層 1 0 3 表面に到達し、活性化された酸素により酸化され五酸化タンタルとなる。

【 0 1 1 7 】

以上のことにより、まず、下部電極層 1 0 3 の上に五酸化タンタル膜が形成された状態とする。続いて、図 1 6 (a) を用いて説明した二酸化シリコンの堆積と同様に、純シリコンからなるターゲット 5 0 5 を用いた E C R スパッタ法により、上記五酸化タンタル膜の上に二酸化シリコン膜が形成された状態とする。上述した五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜の形成工程を繰り返し、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜との多層膜を例えば、5 nm 程度形成することで、絶縁層 1 0 6 が得られる (図 1 6 (d)) 。

【 0 1 1 8 】

なお、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜からなる絶縁層 1 0 6 は、この上の金属酸化物層 1 0 4 に電圧を印加した時に、金属酸化物膜 1 0 4 に印加される電圧を制御するために用いる。従って、金属酸化物層 1 0 4 に印加される電圧を制御することができれば、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜の多層構造以外から絶縁層 1 0 6 を構成してもよく、単層から構成してもよい。また、膜厚も、5 nm に限るものではない。なお、上述した E C R スパッタ法では、シリコン基板 1 0 1 に対して加熱はしていないが、加熱しても良い。この後、マイクロ波電力の供給を停止するなどにより、プラズマ照射を停止し、成膜を停止する。

【 0 1 1 9 】

ついで、ターゲット 5 0 5 として B i と T i の割合が 4 : 3 の酸化物焼結体 (B i - T i - O) を用いた図 5 同様の E C R スパッタ装置の基板ホルダ 5 0 4 に、基板 1 0 1 を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン (A r) と酸素ガスとを用いた E C R スパッタ法により、図 1 6 (d) に示すように、金属酸化物層 1 0 4 が形成された状態とする。

【 0 1 2 0 】

金属酸化物層 1 0 4 の形成について詳述すると、B i - T i - O からなるターゲット 5 0 5 を用いた図 5 に示す E C R スパッタ装置において、基板を 3 0 0 ~ 6 0 0 ° C に加熱し、ついで、プラズマ生成室 5 0 2 内に、不活性ガス導入部 5 1 1 より、例えば流量 2 0 s c c m で希ガスである A r ガスを導入し、例えば流量 1 s c c m で反応ガスである O₂ ガスを導入し、例えば 1 0⁻³ ~ 1 0⁻² P a 台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室 5 0 2 には、磁気コイル 5 1 0 にコイル電流を例えば 2 7 A を供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

【 0 1 2 1 】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば 2 . 4 5 G H z のマイクロ波 (例えば 5 0 0 W) を供給し、これを導波管 5 0 8 、石英窓 5 0 7 、真空導波管 5 0 6 を介してプラズマ生成室 5 0 2 内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室 5 0 2 に A r のプラズマが生成された状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル 5 1 0 の発散磁場によりプラズマ生成室 5 0 2 より処理室 5 0 1 側に放出される。また、プラズマ生成室 5 0 2 の出口に配置されたターゲット 5 0 5 に、高周波電極供給部より高周波電力 (例えば 5 0 0 W) を供給する。このことにより、ターゲット 5 0 5 に A r 粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、B i 粒子と T i 粒子がターゲット 5 0 5 より飛び出す。

【 0 1 2 2 】

ターゲット 5 0 5 より飛び出した B i 粒子と T i 粒子は、プラズマ生成室 5 0 2 より放出されたプラズマ、及び、反応性ガス導入部 5 1 2 より導入されてプラズマにより活性化した酸素ガスと共に、絶縁層 1 0 6 の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。ターゲット 5 0 5 は酸化物焼結体であり、酸素が含まれるが、酸素を供給することによ

リ膜中の酸素分圧を下げ、組成を制御することが出来る。

【0123】

以上に説明したECRスパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚40nm程度の金属酸化物層104が形成された状態が得られる(図16(d))。この後、マイクロ波電力の供給を停止するなどにより、プラズマ照射を停止し、成膜を停止する。なお、形成した金属酸化物層104に、不活性ガスと反応性ガスのECRプラズマを照射し、膜質を改善するようにしてもよい。反応性ガスとしては、酸素ガスに限らず、窒素ガス、フッ素ガス、水素ガスを用いることができる。また、この膜質の改善は、絶縁層102の形成にも適用可能である。

【0124】

以上のようにして金属酸化物層104を形成した後、次に、図16(e)に示すように、金属酸化物層104の上に、所定の面積のAuからなる上部電極105が形成された状態とすることで、金属酸化物からなる層を用いた素子が得られる。上部電極105は、よく知られたリフトオフ法と抵抗加熱真空蒸着法による金の堆積とにより形成できる。なお、上部電極105は、例えば、Ru、Pt、TiNなどの他の金属材料や導電性材料を用いるようにしてもよい。なお、Ptを用いた場合、密着性が悪く剥離する可能性があるので、Ti-Pt-Auなどの剥離し難い構造とし、この上でフォトリソグラフィやリフトオフ処理などのパターンニング処理をして所定の面積を持つ電極として形成する必要がある。

【0125】

次に、絶縁層106に接して形成されている金属酸化物層104の特性について説明する。まず、前述したようにECRスパッタ法により形成した品質のよい $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、膜厚50nm程度以下のある程度の電流(リーク電流)が流れる膜厚とすると、強誘電性が小さくなる傾向があることが確認された。また、上記 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、ある程度のリーク電流が流れる膜厚で、電流電圧測定に特有のヒステリシスが現れることが確認された。これらの知見により、これらの現象を顕著に用いることで、図15に示すメモリ素子が実現できる。言い換えると、本実施の形態における金属酸化物薄膜を用いて図15に例示する構成とすることで、以降に説明するように、2つの状態が保持されるメモリ素子が実現できる。

【0126】

次に、図15に示すメモリ素子の特性について説明する。この特性調査は、下部電極層103と上部電極105との間に電圧を印加することで行う。下部電極層103と上部電極105との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測すると、図17に示す結果が得られた。図17では、縦軸が、電流値を面積で除した電流密度として示している。

【0127】

以下、図17を説明し、あわせて図15に示すメモリ素子のメモリ動作原理を説明する。ただし、ここで説明する電圧値や電流値は、実際の素子で観測されたものを例としている。従って、本現象は、以下に示す数値に限るものではない。実際に素子に用いる膜の材料や膜厚、及び他の条件により、他の数値が観測されることがある。

【0128】

まず、上部電極105に正の電圧を印加すると、図17中の(1)に示すように、0~1.5Vでは流れる電流は非常に少ない。しかし、(2)に示すように、1.5Vを超えると急に正の電流が流れる。実際には、 0.1 A/cm^2 以上の電流も流れているが、測定器を保護するためにこれ電流を流さないようにしているので、観測されていない。続いて、再び上部電極105に正の電圧を印加すると、(3)に示すように、0.5V程度で 0.1 A/cm^2 以上の正の電流が流れる軌跡を示す。さらに続いて、上部電極105に正の電圧を印加すると、やはり(3)に示すように0.5V程度で 0.1 A/cm^2 以上の電流が流れる。

【0129】

しかし、今度は、上部電極 105 に負の電圧を印加すると、(4) に示すように、0.4 V 程度まで負の電流が流れ、最大 $-1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ になる。この後、(5) に示すように、流れる電流値が減少して負の電流が流れなくなる。続いて、上部電極 105 に負の電圧を印加すると(6) に示すように、ほとんど電流が流れない軌跡を示すようになる。さらに、続いて上部電極 105 に正の電圧を印加すると、(1) に示すように 0.5 ~ 1.5 V 程度まで、ほとんど電流値が流れない。

【0130】

従って、(2) のように急激に電流が流れないように上部電極 105 に 1.5 V 以上の電圧を印加しなければ、(1) のような電流が流れない高抵抗の状態を維持することになる。(1) に示す状態を「正の高抵抗モード」と呼ぶことにする。例えば、(2) に示すように 1.5 V 以上の電圧を印加し、急激な電流が流れる状態とすると、(3) のような電流が流れやすくなる低抵抗の状態になる。この状態も、上部電極 105 に正の電圧を印加している間は維持される。(3) に示す状態を「正の低抵抗モード」と呼ぶことにする。

【0131】

しかし、上部電極 105 に負の電圧を印加すると、(4) に示すように、初期に少量の電流が流れる低抵抗の状態になる。ここでも、0 から -0.4 V の間で負の電圧を印加している間、この状態が維持されるので、(4) に示す状態を「負の低抵抗モード」と呼ぶことにする。さらに、-0.4 V 以上の負の電圧を印加すると、電流が流れなくなる高抵抗の状態になる。この状態になると、(6) に示すように、電流値が高抵抗のままが維持される。この(6) に示される状態を、「負の高抵抗モード」と呼ぶことにする。また、負の低抵抗モードから負の高抵抗モードに遷移する(5) に示す状態は、「遷移状態」と呼ぶことにする。

【0132】

以上のことから、図 15 で示すメモリ素子では、「正の高抵抗モード」、「正の低抵抗モード」、「負の高抵抗モード」、「負の低抵抗モード」の 4 つのモードが安定して存在することになる。詳細に調べると、「正の高抵抗モード」と「負の高抵抗モード」は、同じ高抵抗の状態を示す「高抵抗モード」であり、「正の低抵抗モード」と「負の低抵抗モード」は、同じ低抵抗の状態を示す「低抵抗モード」であり、2 つのモードが存在しているとも言える。これらの各抵抗モードは、図 1 に示した素子の抵抗状態と同様である。

【0133】

また、各「正のモード」の実際の電流値は、0.6 V 印加時に、「正の高抵抗モード」で $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であり、「正の低抵抗モード」で $1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ であることから、各々の比は、2000 倍にも達する。このことは、容易なモードの識別を可能にするものである。発明者らは、印加する電圧の向きと強さにより、本実施の形態に係る金属酸化物薄膜の抵抗値が劇的に変化することで、上述した現象が発現するものと推定している。

【0134】

また、金属酸化物層 104 と上部電極 105 の間に備えた絶縁層 106 により、絶縁層 106 の持つエネルギーバンド構造から、キャリアの制御が可能である。具体的には、例えば、五酸化タンタルは、バンドギャップは 4.5 eV 程度であるが、フェルミレベルからのエネルギー差を見た場合、伝導帯には 1.2 eV 程度、価電子帯には 2.3 eV と価電子帯側にバリアが高いことが知られている。従って、価電子帯のホール（正孔）に対してはバリア性が高いが、伝導帯のエレクトロン（電子）に対してはバリア性が低いということになる。詳しくは、「ウィルクらのジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、第 87 号、484 頁、2000 年、(Wilk et. al., J. Appl. Phys., 87, 484 (2000).)」を参考にされたい。

【0135】

上述した特性から、例えば五酸化タンタル膜を、電極と金属酸化物薄膜との間の絶縁層に用いた場合、電子は流れやすく、正孔は流れにくいという現象が期待できる。実際に、

図 17 に示すように、上部電極 105 に正の電圧を印加したとき、負の電圧を印加したときでは、流れる電流の値が大きく異なっている。このことは、メモリの判別を行う場合に、信号・ノイズ比（S/N 比）を向上させ、データの判別を容易にする効果が非常に大きい。これは、絶縁層 106 を用いた効果である。

【0136】

上述した図 17 に示す 4 つのモードをメモリ動作として応用することで、図 15 に示す素子が、不揮発性で非破壊のメモリとして使用できることを見いだした。具体的には、まず、素子の初期化とデータの消去、つまり、データ「off」の書き込みは、図 17 の（4）又は（6）に示すように、上部電極 105 に負の電圧を印加することで、「負の低抵抗モード」から「負の高抵抗モード」にモード変更することにより行えばよい。

【0137】

また、データ「on」の書き込みは、図 17 の（2）に示すように、上部電極 105 に正の電圧を 1.5 V 以上印加して電流が急激に流れるようにすることで行えばよい。このことで、「正の高抵抗モード」から「正の低抵抗モード」にモード変換してデータ「on」の書き込みが行われる。これらのように、上部電極 105 への電圧印加により、「正の高抵抗モード」か「正の低抵抗モード」にすることによって「off」又は「on」のデータ（状態）を書き込むことが可能である。

【0138】

一方、以上のようにして書き込まれたデータの読み出しは、上部電極 105 に、0.5 ～ 1.5 V の適当な電圧を印加したときの電流値を読み取ることで容易に行うことができる。例えば、図 15 に示す素子のモード状態が、「off」言い換えると「正の高抵抗モード」である場合、図 17 の（1）に示すように 0.5 ～ 1.5 V の適当な電圧印加時に電流が流れ難いことにより判断できる。

【0139】

また、図 15 に示す素子のモード状態が、「on」言い換えると「正の低抵抗モード」である場合、図 17 の（2）に示すように、0.5 ～ 1.5 V の適当な電圧印加時に電流が急激に流れることにより判断できる。「正の高抵抗モード」と「正の低抵抗モード」、つまり、「off」と「on」の状態の電流値は、2000 倍以上もあることから、「off」と「on」の判断が、容易に可能である。

【0140】

上述したメモリの読み出しの動作は、図 15 に示す素子が「正の高抵抗モード」か「正の低抵抗モード」かを調べるだけで容易に行える。言い換えれば、図 15 に示す素子が、上記 2 つのモードを保持できている間は、データが保持されている状態である。さらに、どちらかのモードかを調べるために、電極に正の電圧を印加しても、保持しているモードは変化することなくデータが破壊されてしまうことはない。従って、図 15 に示すメモリ素子によれば、非破壊の読み出しが可能である。図 15 に示す素子は、金属酸化物層 104 が、下部電極層 103 と上部電極 105 との間に印加された電圧により抵抗値が変化することにより、不揮発メモリ素子として機能するものである。なお、本素子は、電流を制御するスイッチ素子としても用いることができる。

【0141】

図 15 に示す素子を動作させるための電圧は、「正の低抵抗モード」にするための書き込み時に最大になるが、図 17 に示すように、1.6 V 程度であり、非常に消費電力が小さい。消費電力が小さいということは、デバイスにとって非常に有利になり、例えば、移動体通信機器、デジタル汎用機器、デジタル撮像機器を始め、ノートタイプのパーソナルコンピュータ、パーソナル・デジタル・アプライアンス（PDA）のみならず、全ての電子計算機、パーソナルコンピュータ、ワークステーション、オフィスコンピュータ、大型計算機や、通信ユニット、複合機などのメモリを用いている機器の消費電力を下げることも可能となる。

【0142】

図 15 に示す素子におけるデータ保持される時間について、図 18 に示す。上部電極 1

に負の電圧を印加して図 17 に示す「負の高抵抗状態」にした後に、上部電極 105 に 1.6 V 以上の電圧を印加することで、「正の低抵抗状態」、つまり、データ「on」を書き込んだ状態とする。この後、一定時間ごとに上部電極 105 に +0.5 V を印加して、電圧を印加したときに観測される電流値を観測する。この観察結果が、図 18 である。

【0143】

観測された電流は、約 10 分が最大となり、この後、緩やかに 1000 分まで小さくなっている。しかし、この時の電流値は、最大値の 86 % であり、データの判別には問題ない値である。また、図 18 に示す 10 年に相当する 10,000,000 分に外挿される線より、10 年後の電流値は 0.1 mA となる。この数値は、最大値の 66 % (3 分の 2) 程度に相当し、データの判別は可能であることが予想される。以上に示したことにより、図 15 に示すメモリ素子によれば、10 年の保持期間を有していることがわかる。

【0144】

なお、図 19 に示すように構成してもよい。例えば、図 19 (a) に示すように、絶縁性基板 101a を用い、積層された下部電極層 103a, 103b を用いるようにしてもよい。また、図 19 (b) に示すように、絶縁性基板 101a を用い、下部電極層 103 にコンタクト電極 103c を設けるようにしてもよい。また、図 19 (c) に示すように、絶縁性基板 101a を用い、積層された上部電極 105a, 105b を用いるようにしてもよい。さらに、図 19 (d) に示すように、積層された下部電極層 103a, 103b と積層された上部電極 105a, 105b とを用いるようにしてもよい。また、図 11 で説明した構成と同様に、ガラスからなる絶縁性の基板を用いるようにしてもよく、金属などの導電性を有する基板を用いるようにしてもよい。

【0145】

また、上述では、下部電極層 103 の上に絶縁層 106 を介して金属酸化物層 104 を形成するようにしたが、これに限るものではなく、図 20 に示すように、下部電極 103 の上には金属酸化物層 104 が直接形成された状態とし、金属酸化物層 104 の上に絶縁層 107 を介して上部電極 105 が形成されているようにしてもよい。なお、図 15 に示したように、絶縁層 106 の上に金属酸化物層 104 を形成する場合、前述した ECR スパッタ法による形成においても、下層の絶縁層 106 の表面のモフォロジを劣化させることなく、金属酸化物層 104 が形成できる。例えば、下層が金属材料などのように酸化される状態であると、上述した金属酸化物層 104 の形成では、下層の表面が部分的に酸化され、モフォロジが劣化する場合がある。これに対し、絶縁層 106 の上であれば、下層の表面のモフォロジがよい状態で金属酸化物層 104 が形成可能であり、より品質の高い金属酸化物層 104 が得られる。

【0146】

また、図 20 に示すように金属酸化物層 104 の上に絶縁層 107 を配置する場合においても、これらを、ガラスや石英などの絶縁性を有する基板の上に設けるようにすることが可能である。例えば、基板 101 を石英から構成し、この上にルテニウムからなる膜厚 10 nm の下部電極層 103 を形成し、この上に、膜厚 40 nm の金属酸化物層 104 を形成し、この上に、五酸化タンタルと二酸化シリコンとからなる多層構造の膜厚 5 nm の絶縁層 107 を介して金からなる膜厚 80 nm の上部電極 105 を形成することで、素子を構成してもよい。

【0147】

このように構成した本実施の形態における金属酸化物薄膜を用いた素子の特性について説明する。図 21 は、上記素子における電流電圧測定をした結果を示す特性図である。図 21 において、横軸は、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に印加した直流電圧を示し、縦軸は、電圧を印加したときに流れる電流を対数で示している。図 21 に示すように、上述した構成とした素子においても、(1) 正の高抵抗モード、(3) 正の低抵抗モード、(4) 負の低抵抗モード、(6) 負の高抵抗モードの 4 つの状態が明確に観察されている。

また、(2) 急激な電流の流れ及び(5) 急激な抵抗の変化も観察されている。金属酸化物層 104 が(1) 正の高抵抗状態である場合、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に 1.2 V の正の電圧を印加すると、電流が急激に流れて(3) 正の低抵抗モードに移行する。この状態で負の電圧を印加すると、(4) 負の低抵抗モードで電流が流れる。ついで、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に -3.3 V の負の電圧を印加すると、抵抗が急激に変化し、(6) 負の高抵抗モードに変化する。

【 0 1 4 9 】

ところで、金属酸化物層 104 における抵抗値の変化は、電流により制御することも可能である。金属酸化物層 104 に所定の電圧が印加された状態として一定の電流が流れた後に、+0.5 V の電圧が印加されたときに流れる電流値を観察すると、図 22 に示すように、金属酸化物層 104 に 1×10^{-5} A の電流が流された後に観察される電流値は、ほぼ 0 A となる。同様に、金属酸化物層 104 に 1×10^{-4} A までの電流が流された後に観察される電流値は、ほぼ 0.02 A 以下となる。

【 0 1 5 0 】

これらの状態に対し、金属酸化物層 104 に 1×10^{-4} A 以上の電流が流された後に観察された電流値は、急激に変化して 0.7 A となる。このことから明らかなように、金属酸化物層 104 における抵抗変化は、金属酸化物層 104 に流れた電流によっても変化し、高抵抗状態と低抵抗状態との 2 つの抵抗値が存在する。従って、本実施の形態における金属酸化物薄膜を用いた各素子は、電圧により駆動することが可能であるとともに、電流により駆動することも可能である。

【 0 1 5 1 】

また、パルス電圧により、金属酸化物層 104 の抵抗変化を制御できる。例えば、上述した素子に対し、図 23 に示すように、まず、初期に +0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。なお、電圧の印加や電流は、下部電極層 103 と上部電極 105 との間のことである。ついで、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、-4 V で $10 \mu s$ のパルス電圧を 1 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。ついで、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、+5 V で $10 \mu s$ のパルス電圧を 4 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。

【 0 1 5 2 】

引き続いて、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、-4 V で $10 \mu s$ のパルス電圧を 1 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。ついで、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、+5 V で $10 \mu s$ のパルス電圧を 4 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。これらを所定回数繰り返した後、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、-4 V で $1 \mu s$ のパルス電圧を 10 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。ついで、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、+5 V で $1 \mu s$ のパルス電圧を 100 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。ついで、上部電極 105 と下部電極層 103 との間に、-3 V で $100 \mu s$ のパルス電圧を 100 回印加し、この後、+0.3 V の直流電圧を印加したときに流れる電流値を測定する。

【 0 1 5 3 】

上述した各パルス電圧の印加の後に測定した電流値は、図 24 に示すように変化する。図 24 に示すように、初期状態では 10^{-5} A 以下の電流値を示す高抵抗状態であるが、-4 V で $10 \mu s$ のパルス電圧を 1 回印加すると、 10^{-5} A 以上の電流値を示す低抵抗状態に移行する。さらに、この状態に、+5 V で $10 \mu s$ のパルス電圧を 4 回印加することで、 10^{-5} A 以下の電流値を示す高抵抗状態となる。これらのことは、正電圧パルス及び負電圧パルスを印加することで、金属酸化物層 104 の抵抗値が変化することを示している。従って、例えば、正電圧パルス及び負電圧パルスを印加することで、上記素子のメモリ

状態を、「011」の状態から「011」の状態へ変化させ、また、「011」の状態から「011」の状態へ変化させるメモリ動作が可能である。

【0154】

金属酸化物層104の抵抗状態を変化させることができる電圧パルスの電圧と時間は、状況により変化させることができる。例えば、+5 Vで10 μ s、4回の電圧パルスを印加して高抵抗状態とした後、-4 Vで1 μ sの短いパルスを10回印加することで、低抵抗状態へと変化させることができる。また、この状態に、+5 Vで1 μ sの短いパルスを100回印加することで、高抵抗状態へと変化させることも可能である。さらに、この状態に、-3 Vと低い電圧として100 μ sのパルスを100回印加することで、低抵抗状態へと変化させることも可能である。

【0155】

また、本実施の形態における金属酸化物層104を用いた図1に示す素子によれば、多値のメモリ動作も可能である。例えば、上部電極105と下部電極層103との間に直流電圧を印加したときの電流-電圧特性は、図25に示すように、正側の印加電圧を変化させると異なる低抵抗状態に変化する。図25では、0.5 Vまで印加した後の低抵抗状態と、1.0 Vまで印加した後の低抵抗状態と、1.5 Vまで印加した後の低抵抗状態との、図中に示す読み出し電圧における電流値が異なる。これら各々の状態における読み出し電圧における電流値に対応し、「0」、「1」、「2」の3つの状態（3値）のメモリが実現できる。

【0156】

また、図15に示す素子では、上部電極105と下部電極層103との間に直流電圧を印加したときの電流-電圧特性が、図26に示すように、正側の印加電圧を変化させることで異なる低抵抗状態に変化する。なお、各状態に遷移させる前には、-2 Vの電圧を印加して高抵抗状態に戻している（リセット）。この場合、例えば、読み出し電圧を0.5 V程度とすることで、3値のメモリが実現できる。

【0157】

また、図1に示す素子によれば、パルス電圧の値の違いにより、多値メモリを実現することが可能である。図27に示すように、所定のパルス幅の所定のパルス電圧を所定回数印加する毎に、三角で示す時点で-0.2 Vの読み出し電圧で電流値を読み出すと、図28に示すように、「0」、「1」、「2」の3つの状態（3値）が得られる。この例では、「2」の状態によりリセットがされていることになる。

【0158】

一般に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶は、ペロブスカイト型ピスマス積層構造の強誘電体であるが、膜厚を40 nm以下と薄層化した場合、リーク電流が多く流れるようになるために明確な強誘電性が観測されないことが知られている。本実施の形態における $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ から構成された図1(b)に例示する構成の金属酸化物層（金属酸化物薄膜）においても、膜厚が40 nm以下になると電流が多く流れるようになり（測定値）、明確な強誘電性が観測されない。これに対し、上記金属酸化物薄膜は、膜厚が40 nmを超えて厚くなると、成膜直後の状態で、流れる電流（測定値）が小さくなり、僅かに強誘電性が観測されるようになる。

【0159】

本実施の形態における金属酸化物薄膜は、強誘電性が示されて電流（測定値）が小さい場合には、一般的な強誘電体と同様に、図29に示すような電流電圧特性を示す。なお、明確な強誘電性を確認できない場合においても、この特性を示すものもある。図29に示す状態を説明すると、まず、0 Vで0 Aの初期状態から、正の直流電圧を印加していくと、正の電流が流れ始める。流れる電流値は、はじめは穏やかに増加していくが、+4 V以上の電圧を印加すると電流値が大きくなり、+5.3 Vで+2.5 nAの電流値が流れるようになる。

【0160】

この状態から、印加している電圧を順次小さくしていくと、初期値からの電流電圧特性

とは異なり、電流が流れない傾向の特性をとるようになる。例えば、電圧を低下させる場合、 $+4\text{ V}$ にまで低下すると、電圧を上昇させている場合（ $+1\text{ nA}$ ）とは異なり、 $+0.1\text{ nA}$ 程度しか流れなくなる。しかも、印加する電圧を 0 V に低下させると、 -0.5 nA の電流が流れるようになる。

【0161】

さらに、負の電圧を印加していくと、例えば、 -4 V で -2.3 nA 程度、 -5.3 V で -2.8 nA 程度の負の電流が流れる。この状態から負の電圧を 0 に近づけていくと、 0 V から負の電圧を印加した場合とは異なり、電流が流れない傾向の特性をとるようになる。例えば、 -4 V で -0.5 nA 程度しか流れなくなる。しかも、印加する電圧を 0 V にすると、 $+1\text{ nA}$ の正電流が流れるようになる。

【0162】

以上に説明したように、強誘電体は、正の電圧印加・負の電圧印加により電流電圧特性が異なる、ヒステリシスを持っている。これは、静電緩和からくるヒステリシスとしてよく知られている。しかしながら、このヒステリシスは、時間をおくと 30 秒程度ですぐに緩和して消滅してしまう。このため図29に示す長時間のデータ保持を可能とする特性は、不揮発性のメモリとして利用することができない。

【0163】

また、一般的に耐圧が高い絶縁膜や強誘電体膜においては、 5 V を超える高い電圧を印加することで、膜が静電破壊することもある。例えば、耐圧が高い強誘電体からなる例えば膜厚 200 nm 以上の強誘電体薄膜に、高い電圧を印加した場合について以下に示す。図30に示すように、 $+15\text{ V}$ まで印加しても、 10^{-9} A 程度の微少な電流しか流れないが、これ以上の電圧を印加すると急激に電流が流れるようになり、薄膜自体が破損する静電破壊（ブレイクダウン）を引き起こす。このように静電破壊した薄膜は、これ以降常に大きな電流が流れる状態となり、2つ以上の抵抗値を持つ状態は得られない。

【0164】

以上に説明した強誘電体における特性に対し、図1(b)、図7、及び図9に例示したように、「 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる基層の中に、粒径 $3\sim15\text{ nm}$ 程度の複数の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒が分散している金属酸化物薄膜」は、膜厚 40 nm 程度の状態では、図31に示すような電流電圧特性を示す。まず、図4、5を用いて説明したように、ECRスパッタ法により金属酸化物層104を形成し、図4(d)に示すような素子を形成した初期の段階では、 $+14\text{ V}$ まで電圧を印加しても、 10^{-9} A 程度の微少な電流しか流れない高い電気耐圧を示す状態となっている。

【0165】

さらに、 $+15\text{ V}$ 以上の電圧を印加すると、図30に示した特性と同様に、急激に電流が流れるようになる。しかしながら、本実施の形態における金属酸化物薄膜では、高電圧を印加して電流が流れる状態となった後に負の電圧を印加すると、 -10^{-2} A 程度の電流が流れるが、印加する負の電圧を -2 V 程度とすると、急に電流が流れない高抵抗の状態となる。この後、この状態から正の電圧を印加すると、正の高抵抗状態の電流電圧特性となり、 $+2.5\text{ V}$ 程度で急激に電流値が大きくなり、正の低抵抗状態となる。これは、図21に示す特性と同様である。

【0166】

以上に説明したように、本実施の形態の金属酸化物薄膜は、 40 nm 程度以上の膜厚においては、電気耐圧の大きい成膜初期状態において、 $+15\text{ V}$ 程度の高い電圧を印加することで、図2、図17、図21に示すような、特徴的な電流電圧特性が発現されるようになる。このように、成膜初期状態から抵抗変化特性を示す状態に変化させる初期処理を、電氣的初期化（Electrical Orientation: EO）処理と呼ぶこととする。本実施の形態の金属酸化物薄膜は、膜厚が厚く電氣的な耐圧が高い状態で成膜した状態では、EO処理をすることで、前述した各特性を示すようになり、メモリ素子などを実現することが可能となる。

上述したE O処理は、10 Vを超える電圧を素子に印加することになるため、例えば、半導体素子と集積して図1に示す素子を形成している状態でE O処理をする場合、半導体素子を破壊する場合がある。これを抑制するために、E C Rプラズマを用いてE O処理を行うようにしてもよい。例えば、E C Rプラズマ装置では、発散磁界によりプラズマ流を生成し、20～30 e Vのエネルギーを持つプラズマ流を処理対象の基板に照射させることができる。プラズマ流中のエネルギー分布は、プラズマ流の発散方向に垂直な断面では、磁界の分布を反映して中心から周辺に向かって分布を持っている。

【 0 1 6 8 】

このエネルギー分布は、発散磁界の発散度により数e Vから数10 e Vの間で制御可能であり、中心と周辺との間で数ボルトから数十Vの電位差を発生させることができる。従って、図1に示す素子において、下部電極層103に接続する配線の一端をプラズマ流の周辺部に晒し、上部電極105がプラズマ流中の中央部に晒される状態とすれば、プラズマ流中の分布から発生する電位差で、これら2つの電極間にE O処理に必要な電圧を印加することが可能となる。例えば、Arを主成分とするプラズマを発生させて素子に照射することで、1秒から数十秒という短い時間でE O処理をすることが可能である。

【 0 1 6 9 】

また、上述したようにプラズマを利用することで、図32に示すように、複数の素子に対して、同時にE O処理をすることも可能である。図32では、図12(a)に示した、共通とした金属酸化物層603の上に複数の上部電極604により複数の素子が配列して集積された装置に対し、E C Rプラズマ流を照射することで、E O処理を行う状態を示している。E C Rプラズマ流の分布から発生する電位差を、複数の素子のE O処理に必要な電位差を超える値に制御することで、装置に集積されている複数の素子に対してE O処理をすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 0 】

【図1】本発明の実施の形態におけるメモリ素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図(a)及び金属酸化物層104の部分を示す断面図(b)である。

【図2】下部電極層103と上部電極105との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測した結果を示す特性図である。

【図3】図1に示した素子におけるデータ保持について示す特性図である。

【図4】図1に示したメモリ素子の製造方法例について説明する工程図である。

【図5】図4に示す製造方法で用いるE C Rスパッタ装置の概略的な構成例を示す模式的な断面図である。

【図6】E C Rスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。

【図7】金属酸化物層104の構成例として作製した薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示し、(a)、(b)、(c)、(d)は、顕微鏡写真であり、(a')、(b')、(c')、(d')は、各々の状態を模式的に示した模式図である。

【図8】膜形成時の基板温度条件に対する成膜速度と屈折率の変化を示したものである。

【図9】金属酸化物層104の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図10】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図11】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図12】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図13】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例

を小り候時の下面図である。

【図 1 4】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な斜視図である。

【図 1 5】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図 1 6】図 1 5 に示したメモリ素子の製造方法例について説明する工程図である。

【図 1 7】図 1 5 に示す素子の下部電極層 1 0 3 と上部電極 1 0 5 との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測した結果を示す特性図である。

【図 1 8】図 1 5 に示した素子におけるデータ保持について示す特性図である。

【図 1 9】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図 2 0】本実施の形態に係る金属酸化物薄膜が適用可能なメモリ素子の他の構成例を示す模式的な断面図である。

【図 2 1】図 2 0 に示す素子の下部電極層 1 0 3 と上部電極 1 0 5 との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測した結果を示す特性図である。

【図 2 2】図 2 0 に示す素子の金属酸化物層 1 0 4 に所定の電圧が印加された状態として一定の電流が流れた後に、+ 0 . 5 V の電圧が印加されたときに流れる電流値を観察した結果を示す特性図である。

【図 2 3】図 2 0 に示す素子をパルス電圧により駆動する動作例を示すタイミングチャートである。

【図 2 4】図 2 3 に示す駆動制御による電流値の変化を示す特性図である。

【図 2 5】図 1 に示す素子の多値動作について説明するための説明図である。

【図 2 6】図 1 5 に示す素子の多値動作について説明するための説明図である。

【図 2 7】図 1 に示す素子の多値動作について説明するための説明図である。

【図 2 8】図 1 に示す素子の多値動作について説明するための説明図である。

【図 2 9】2 つ以上の金属から構成された酸化物よりなる強誘電体（薄膜）の一般的な電流電圧特性を示す特性図である。

【図 3 0】静電破壊（ブレイクダウン）の過程を示す特性図である。

【図 3 1】所定の膜厚以上とした金属酸化物層 1 0 4 の電圧電流特性を示す特性図である。

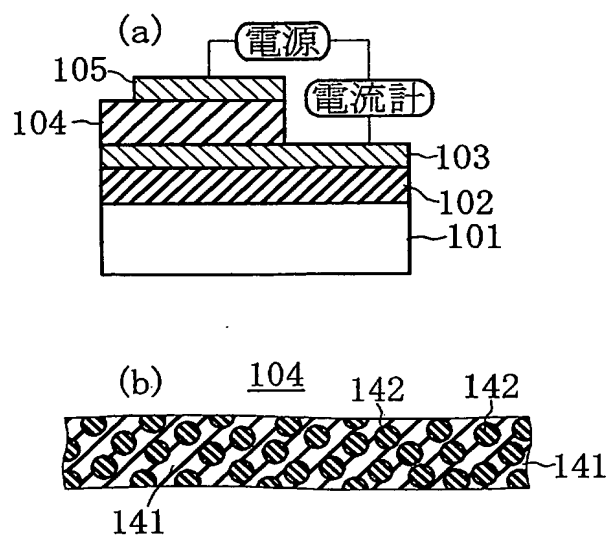
【図 3 2】複数の素子に対して E C R プラズマを照射して E O 処理をする状態を説明するための説明図である。

【符号の説明】

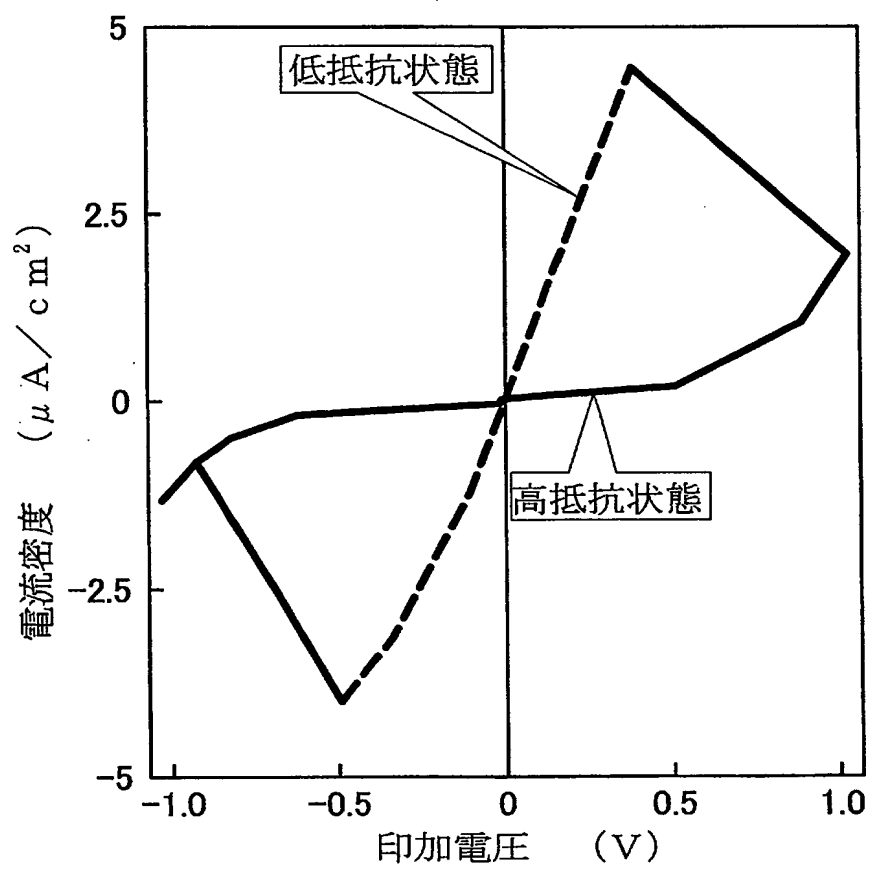
【0 1 7 1】

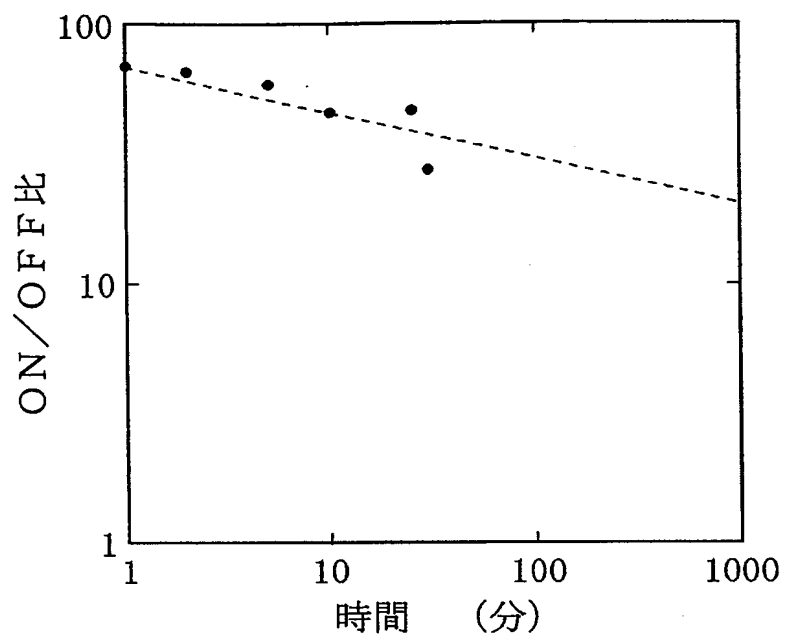
1 0 1 … 基板、1 0 2 … 絶縁層、1 0 3 … 下部電極層、1 0 4 … 金属酸化物層、1 0 5 … 上部電極、1 4 1 … 基部層、1 4 2 … 微結晶粒。

【 図 1 】

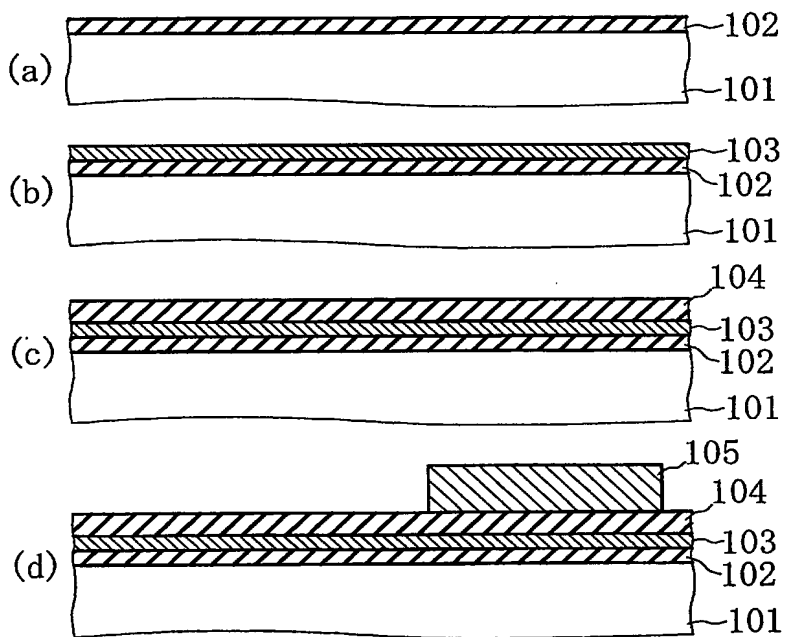


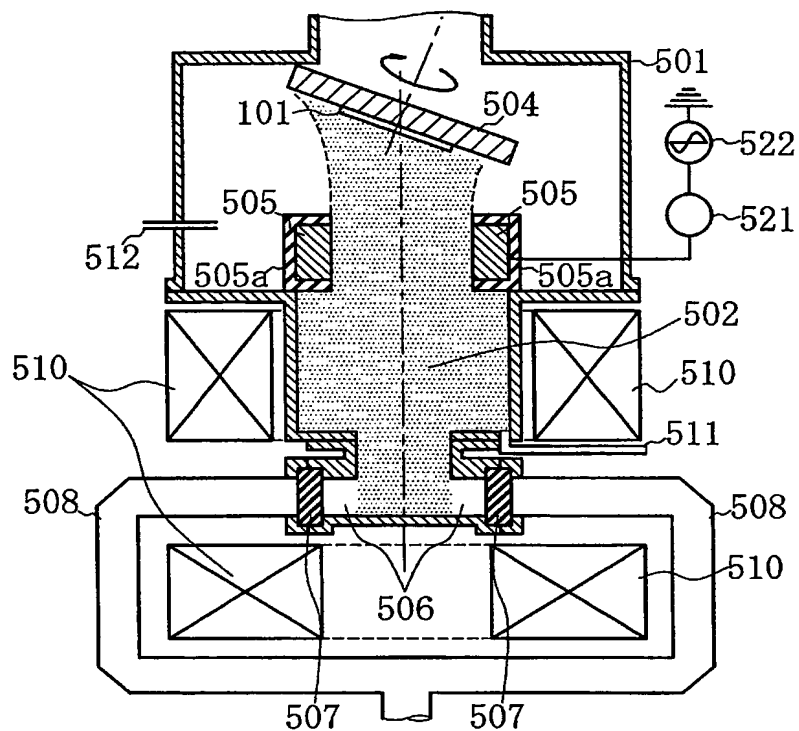
【 図 2 】



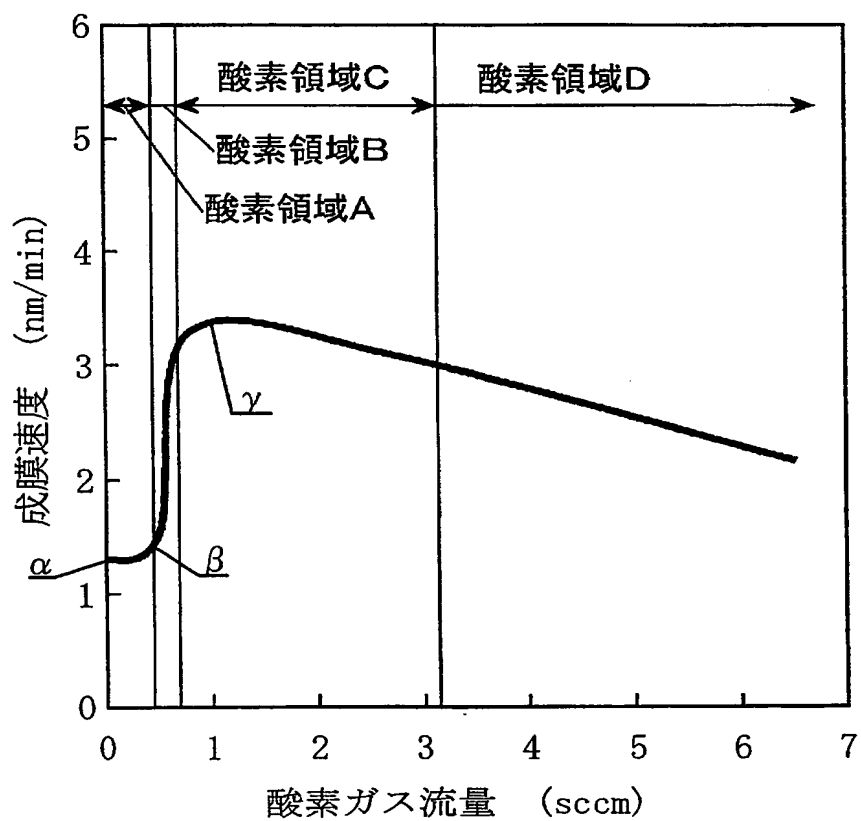


【図 4】



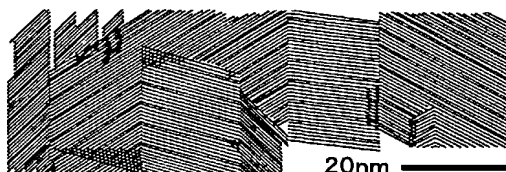


【図 6】

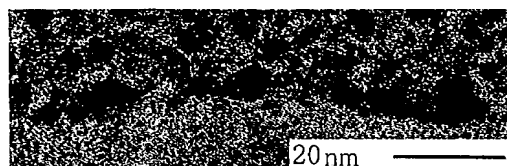




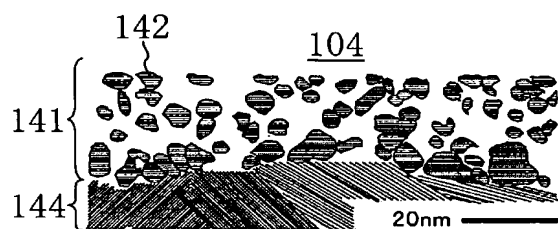
(a)



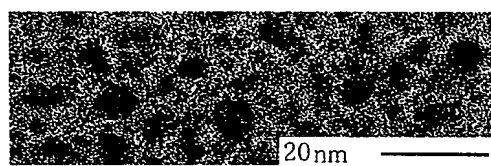
(a')



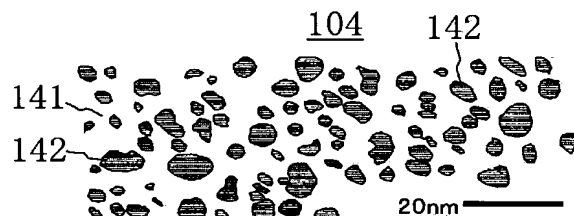
(b)



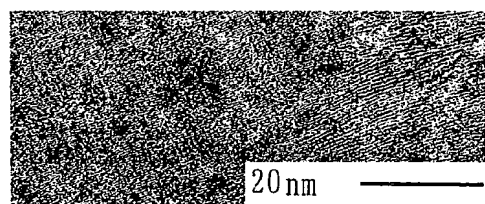
(b')



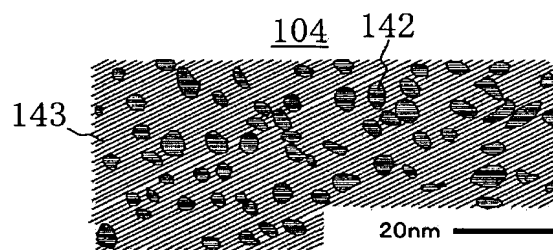
(c)



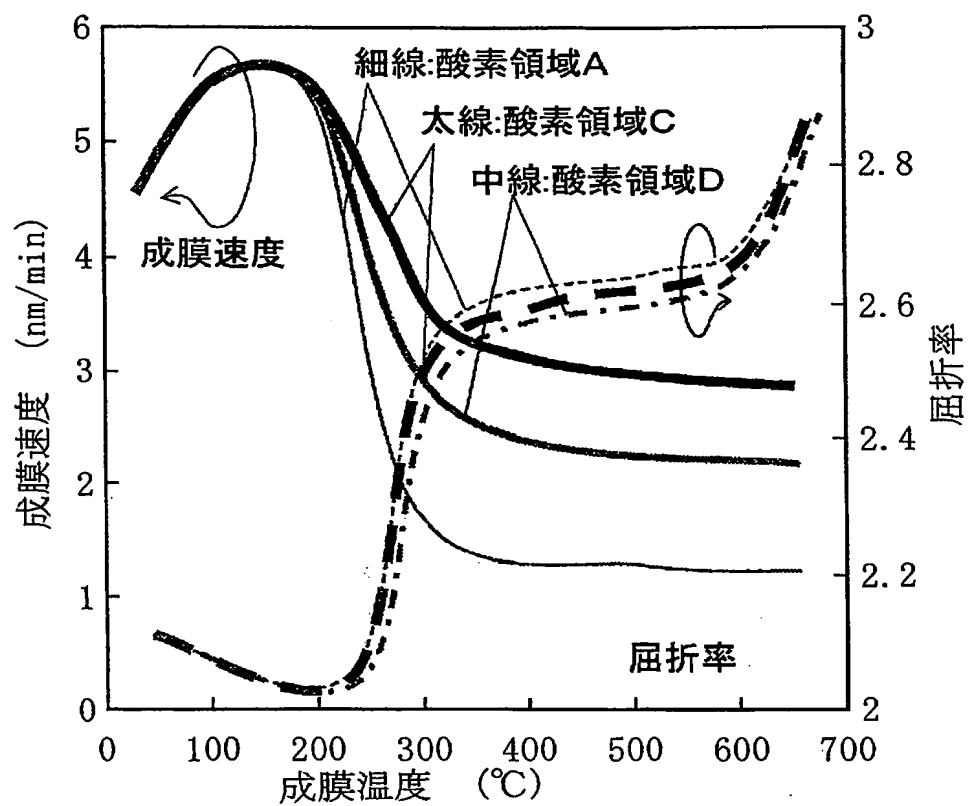
(c')



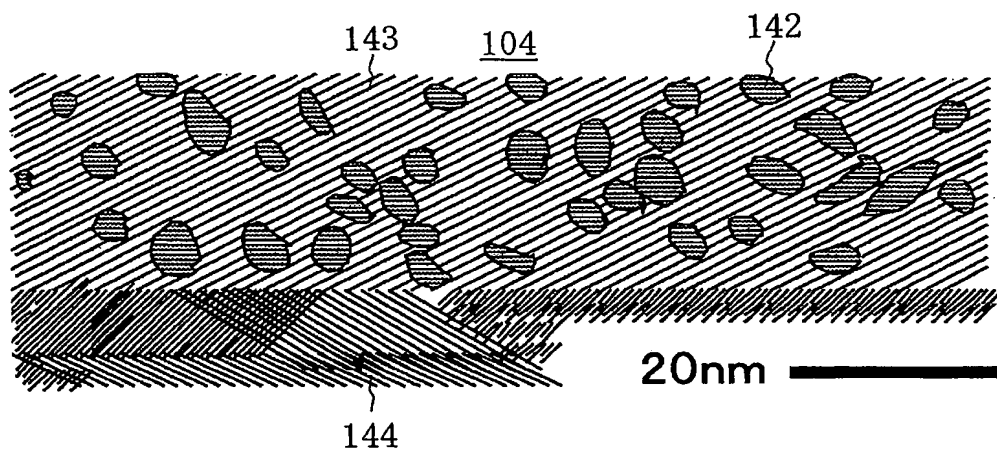
(d)

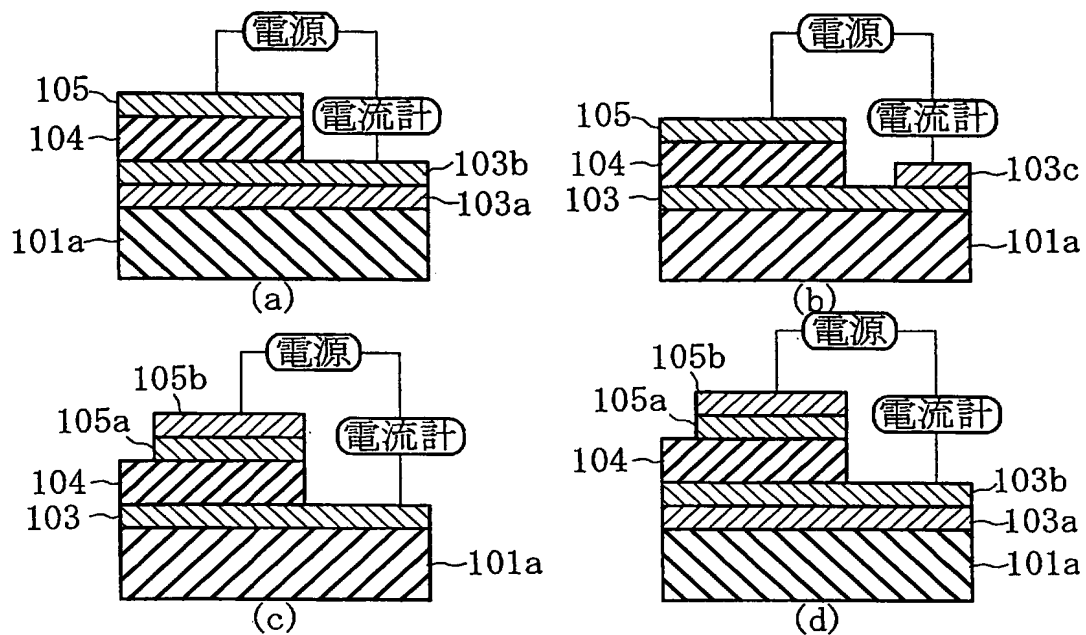


(d')

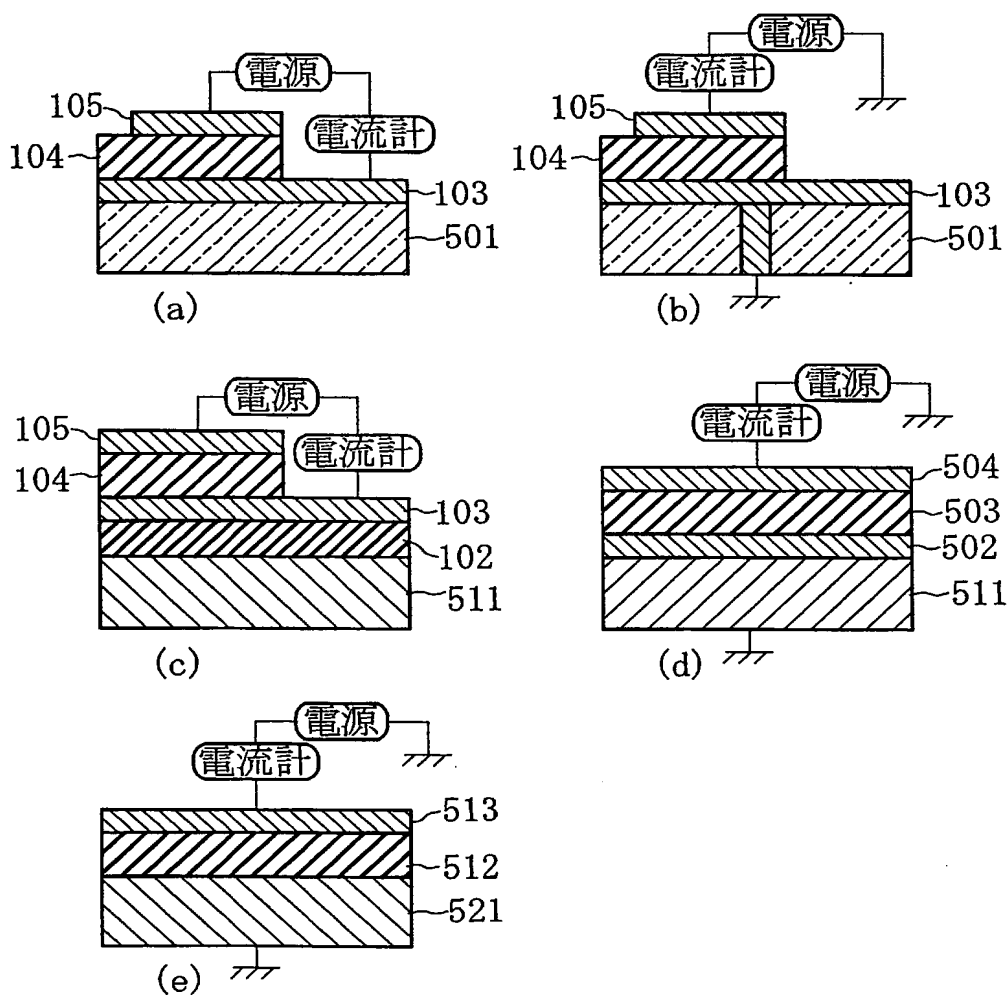


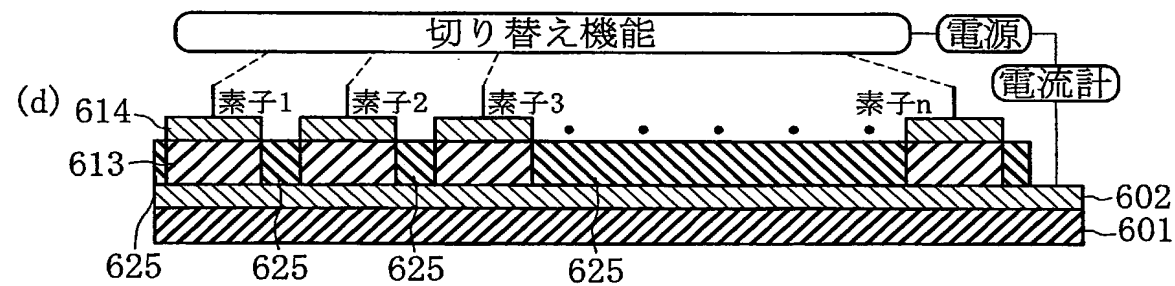
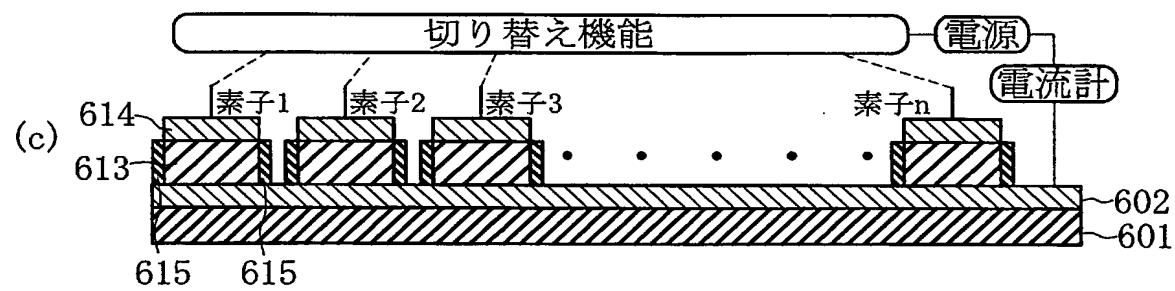
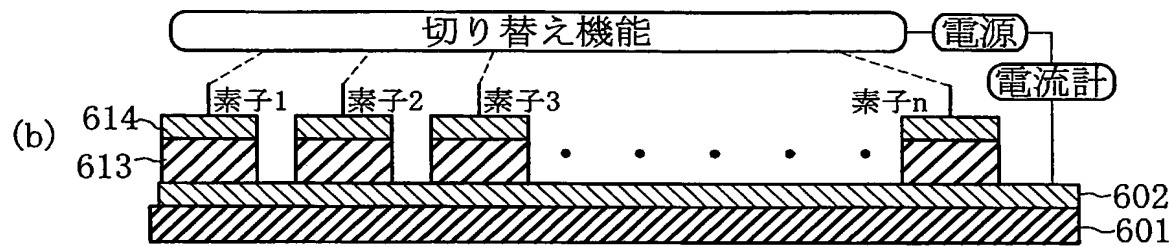
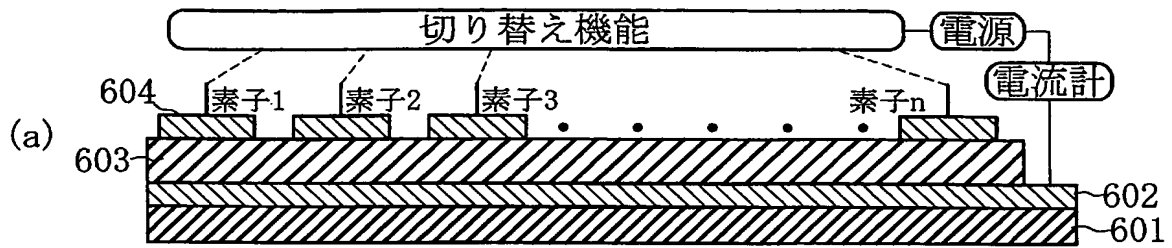
【 図 9 】

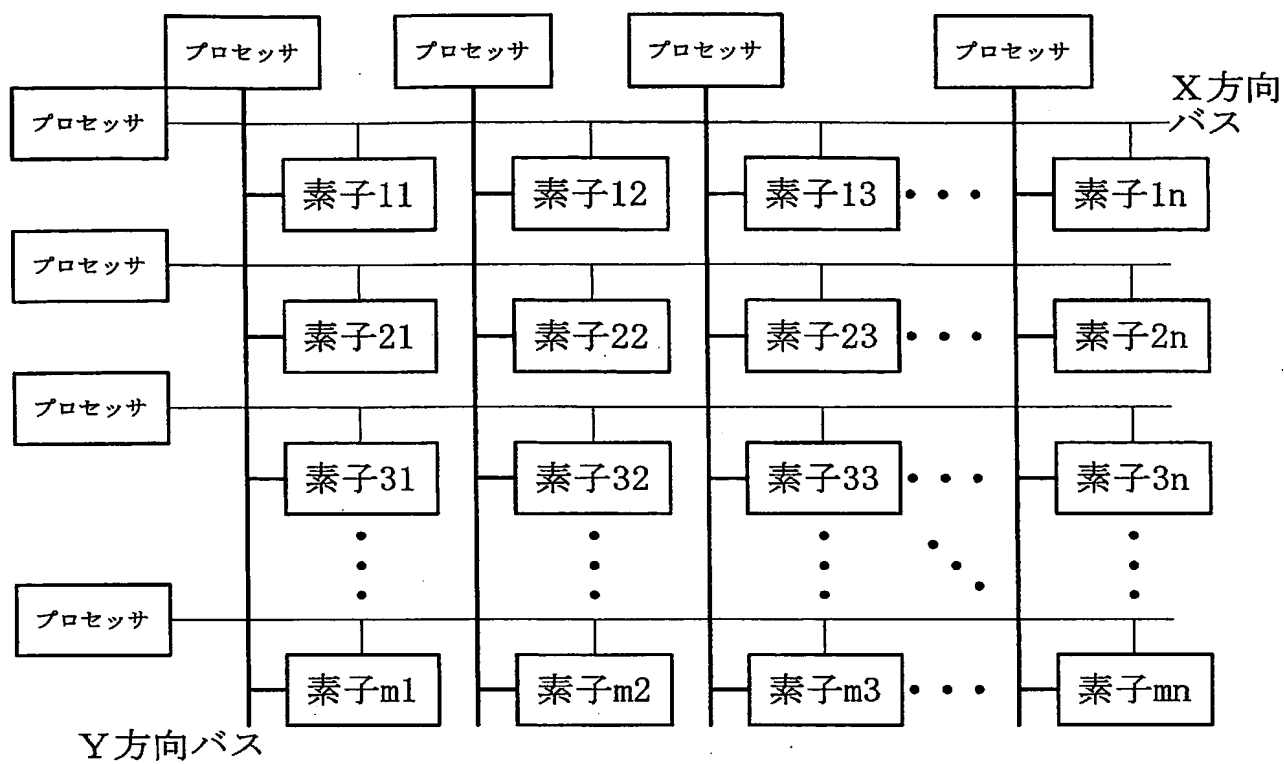




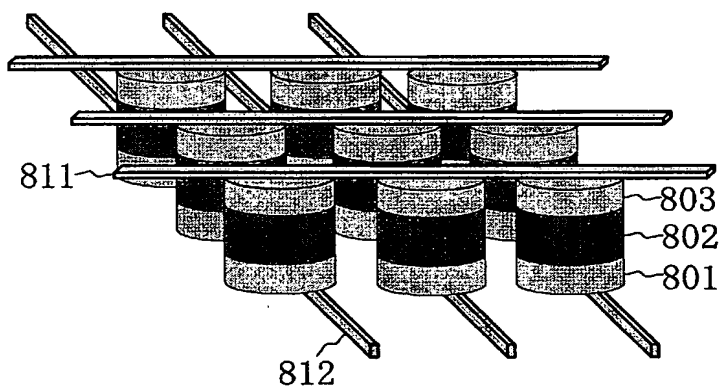
【図 11】

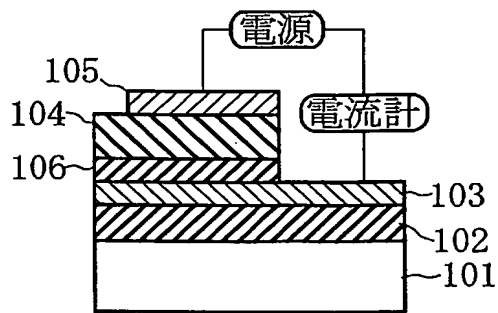




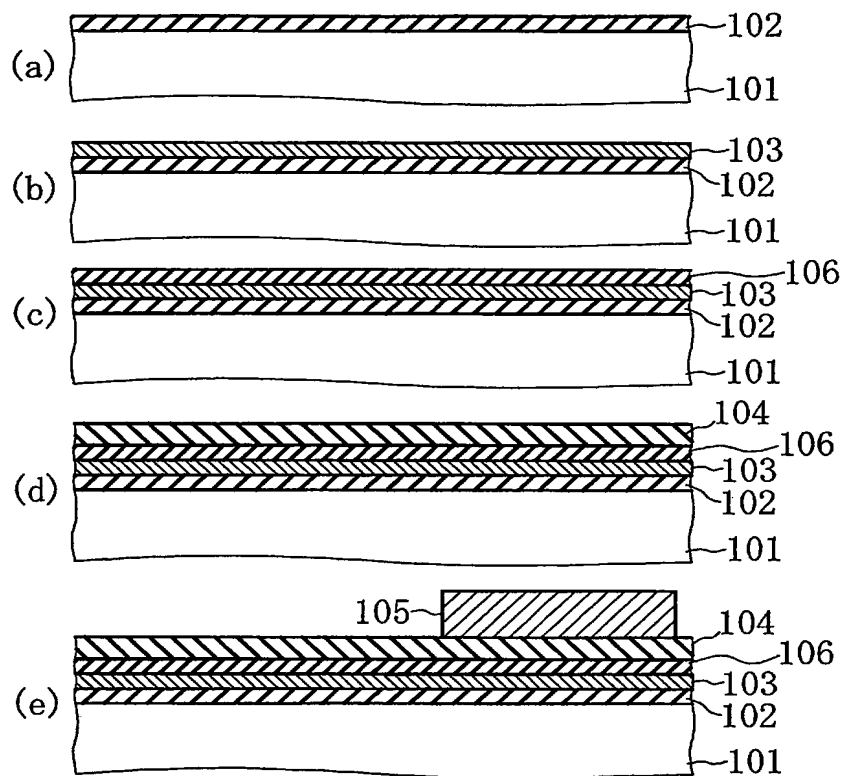


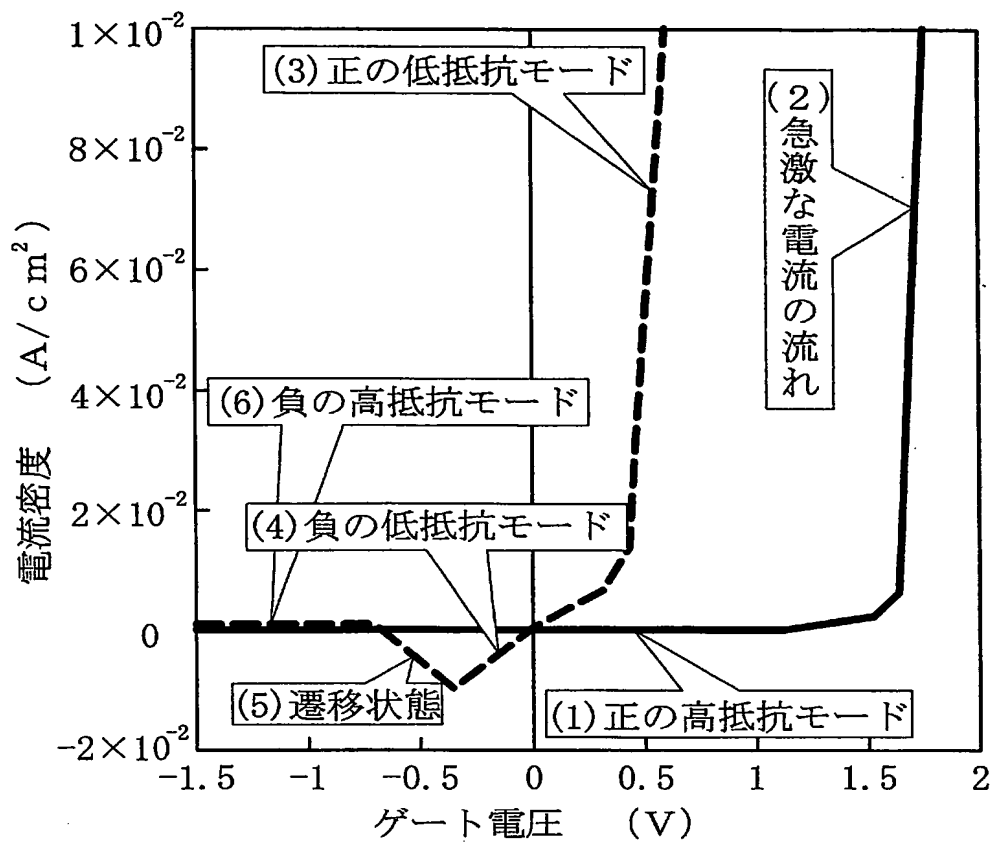
【図 14】



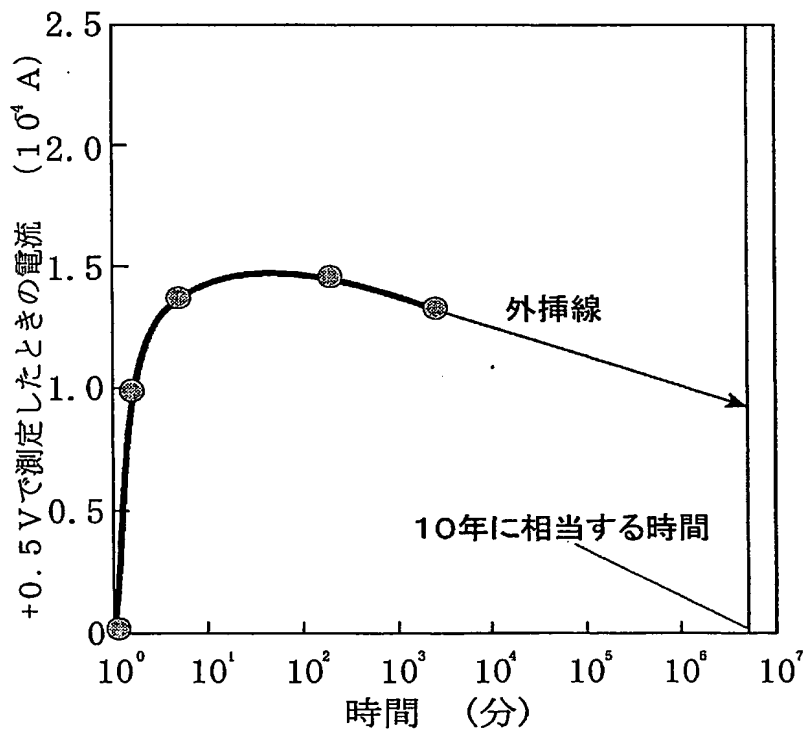


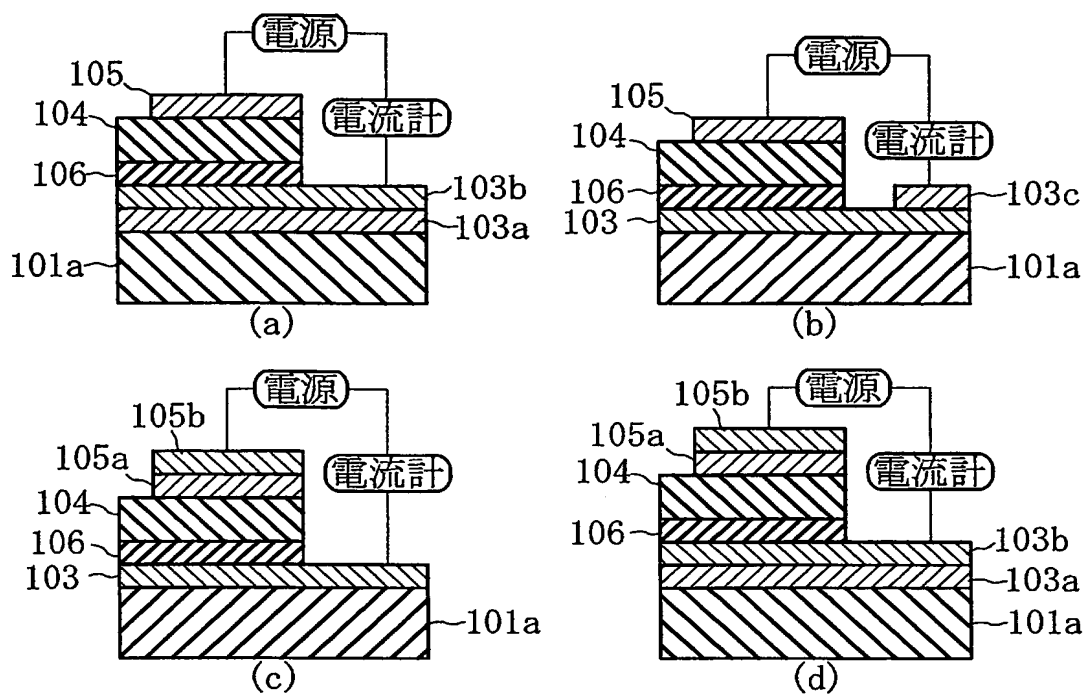
【 図 1 6 】



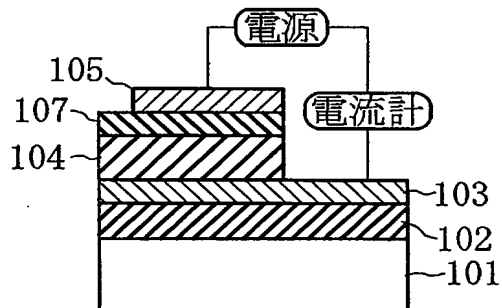


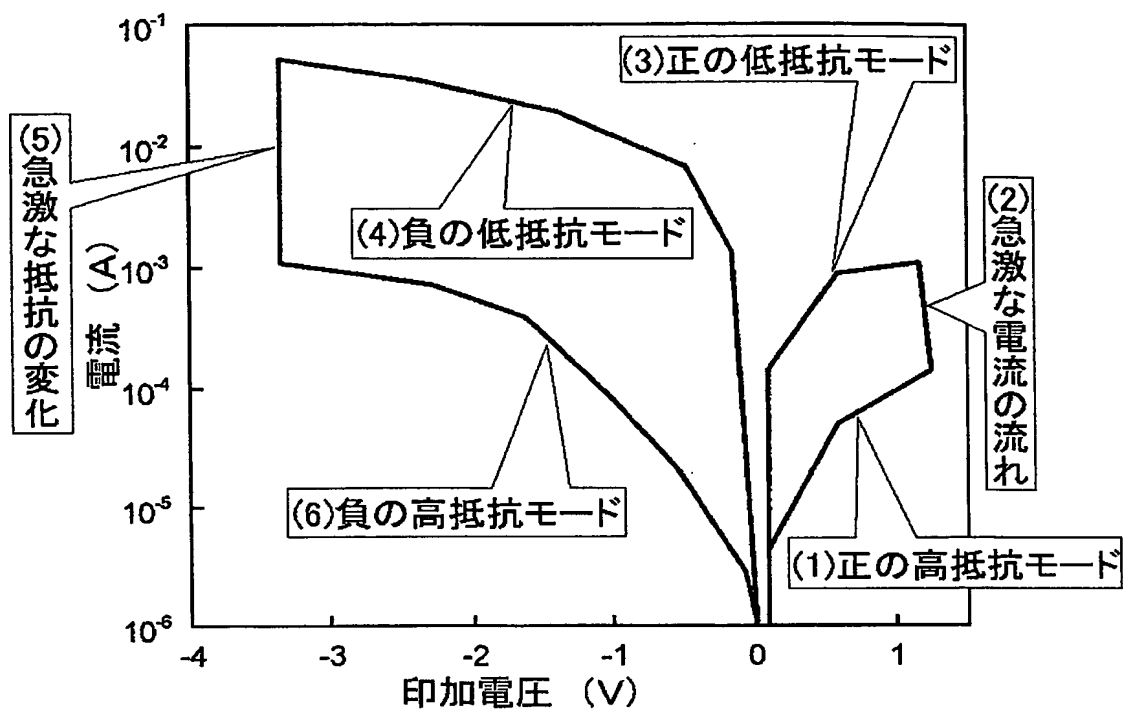
【図 18】



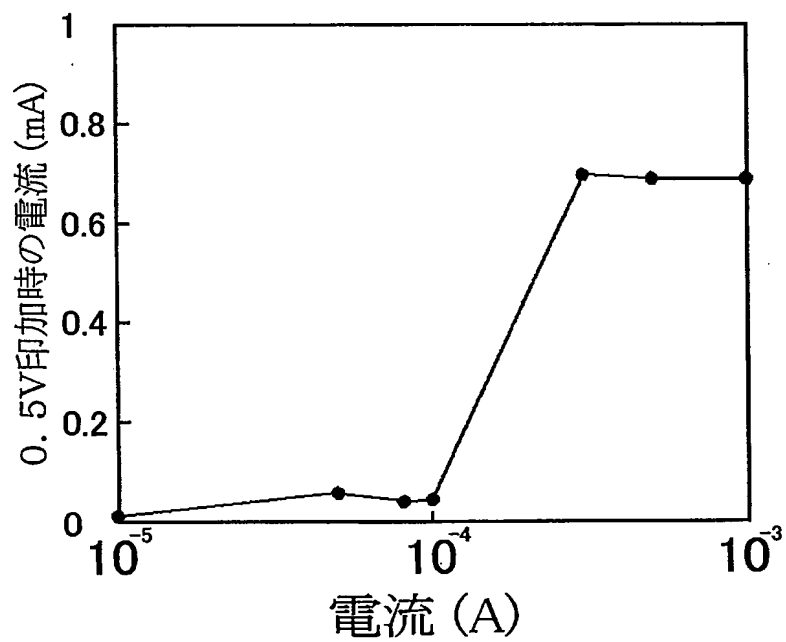


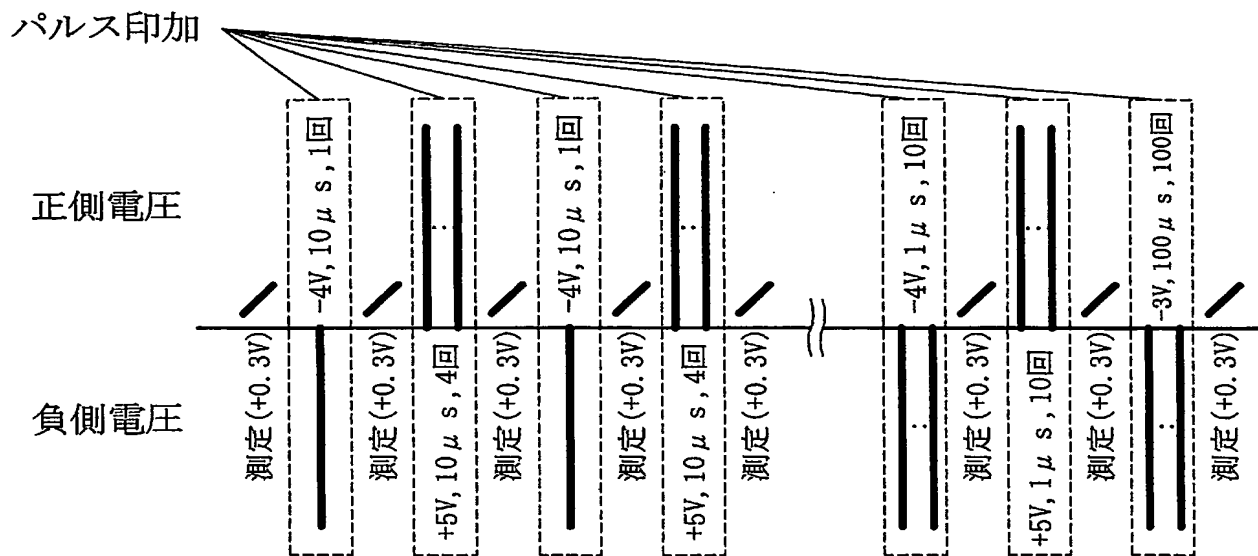
【図 20】



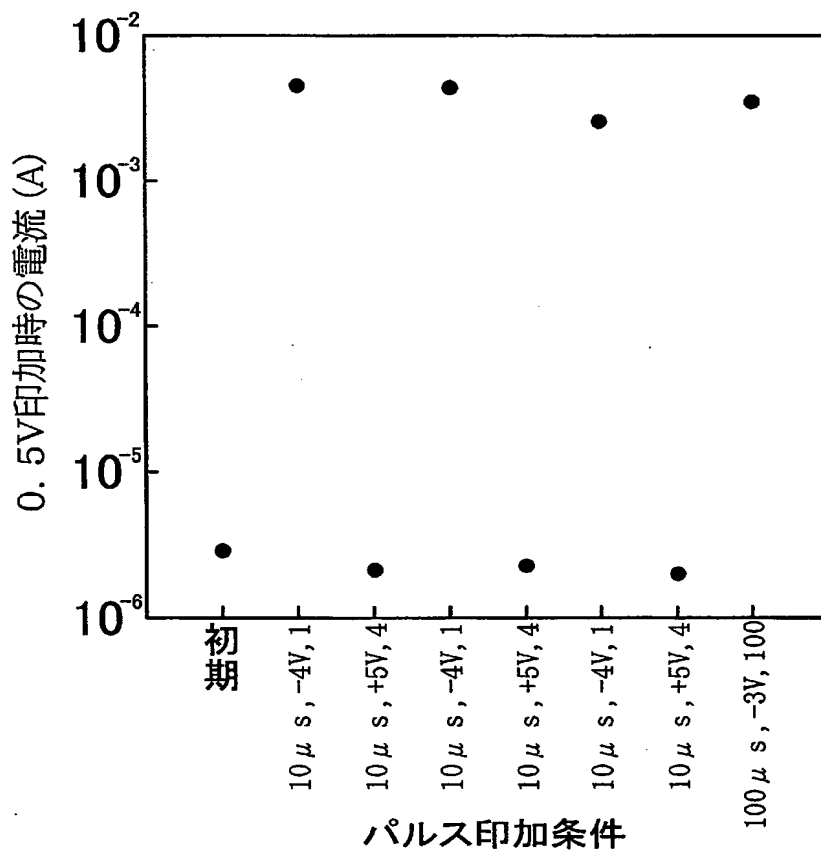


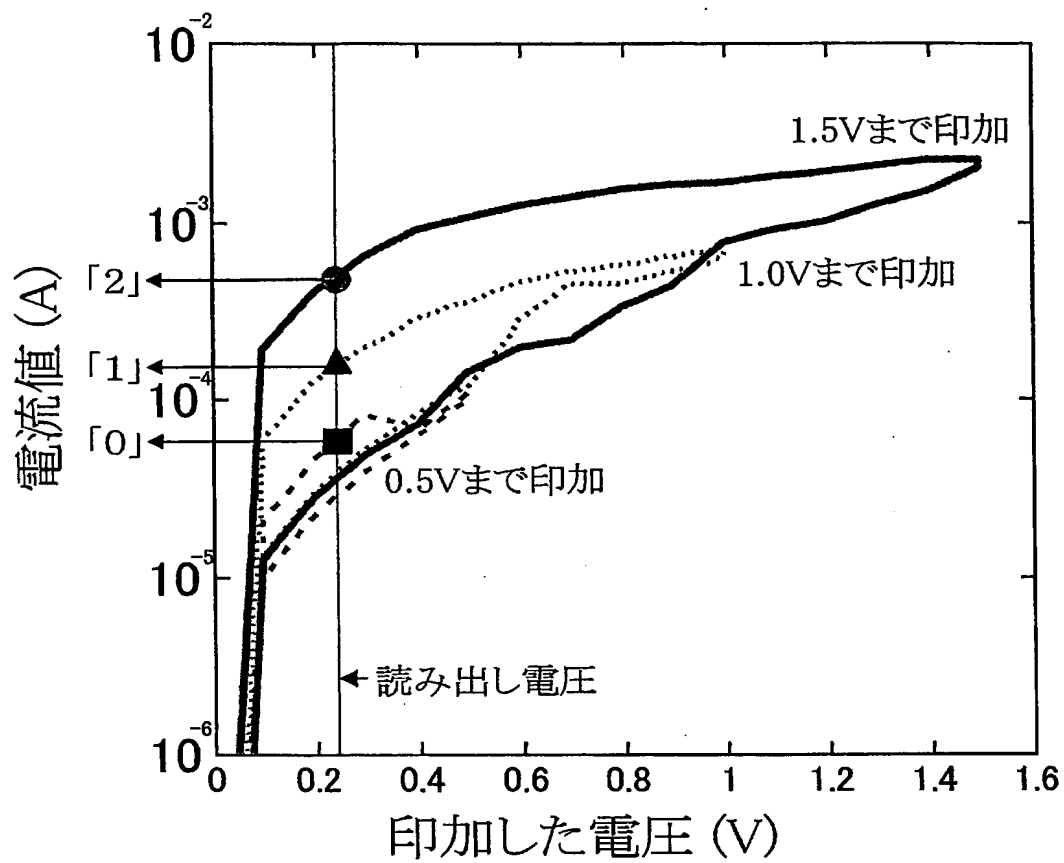
【図 2 2】



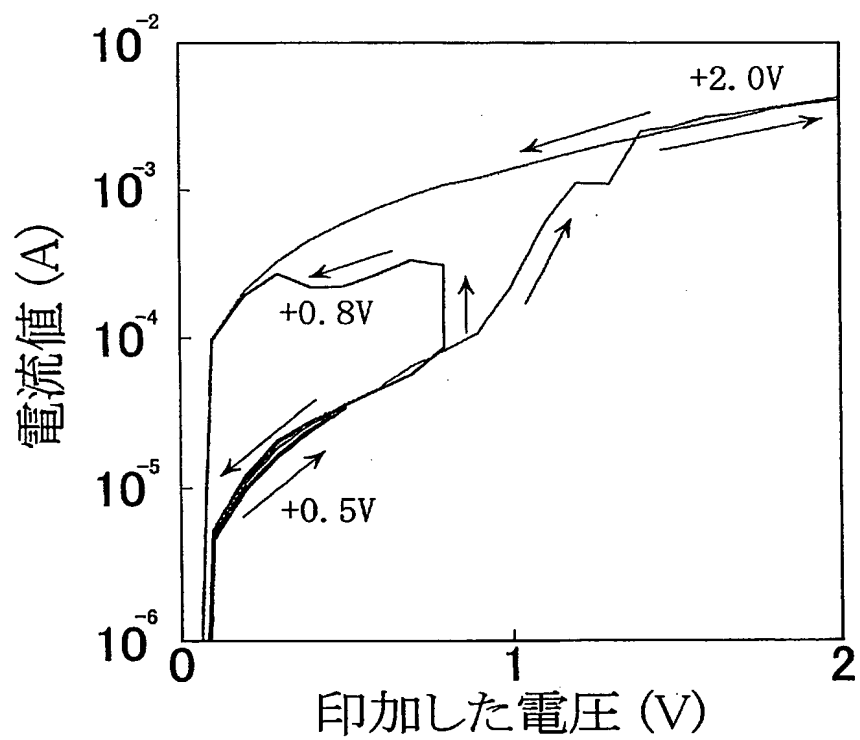


【图 24】






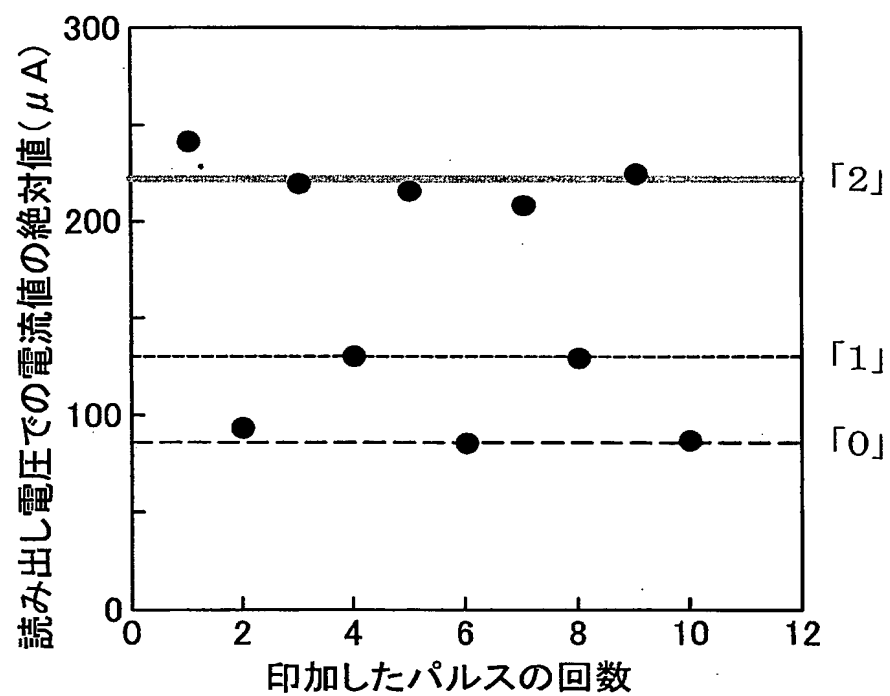
【図 2 6】

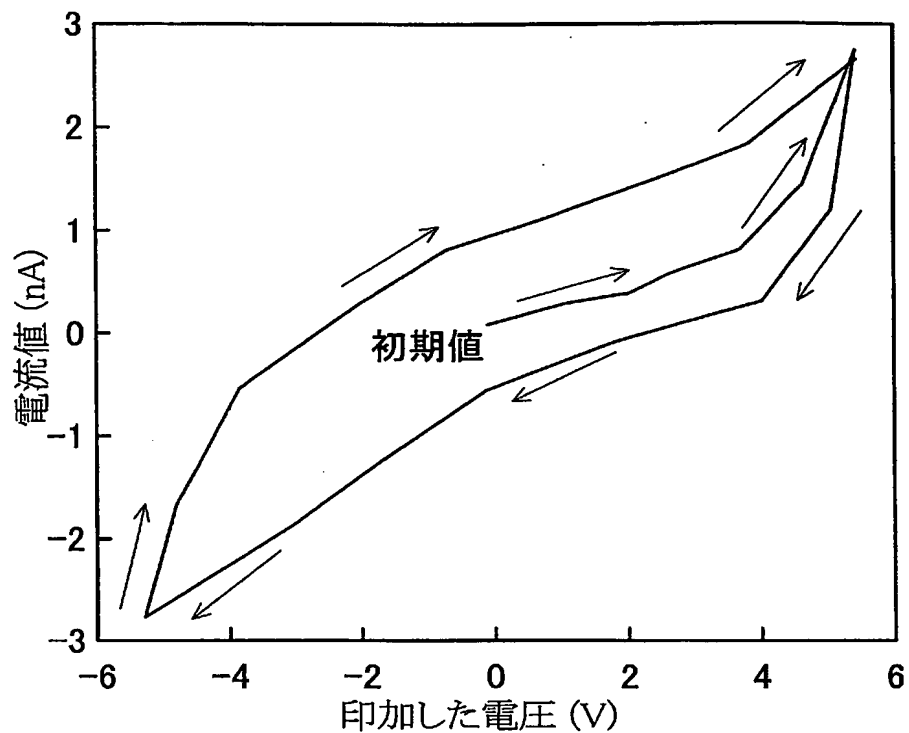


パルス回数	1	2	3	4	5
パルス電圧(V)	+3	-3	+3	+1.5	+3
パルス幅(μsec)	10	10	10	10	10
状態	「1」	「0」	「2」	「1」	「2」

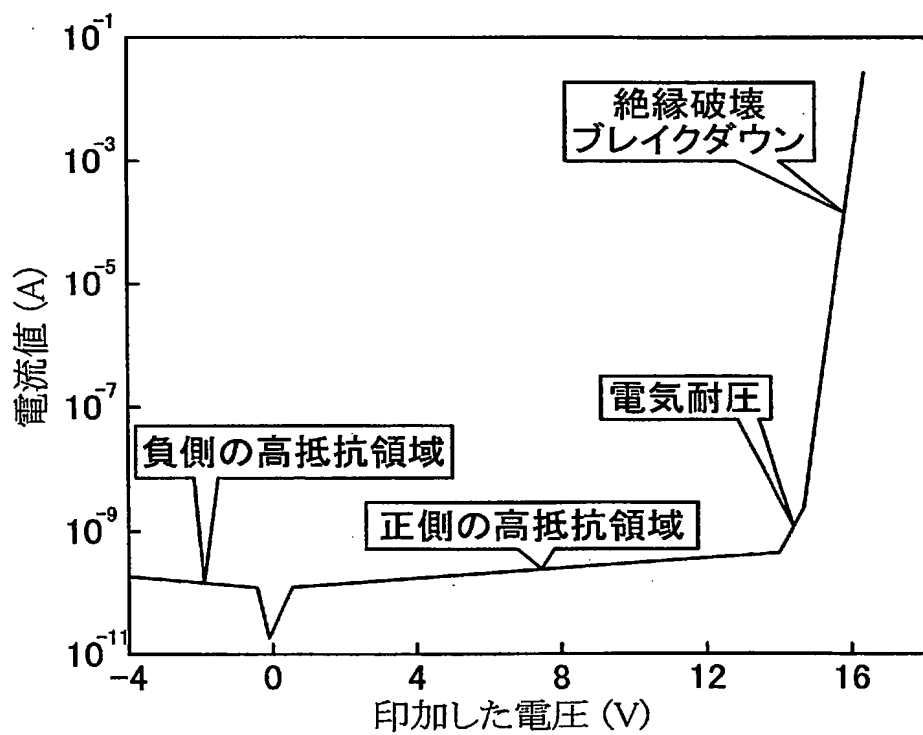


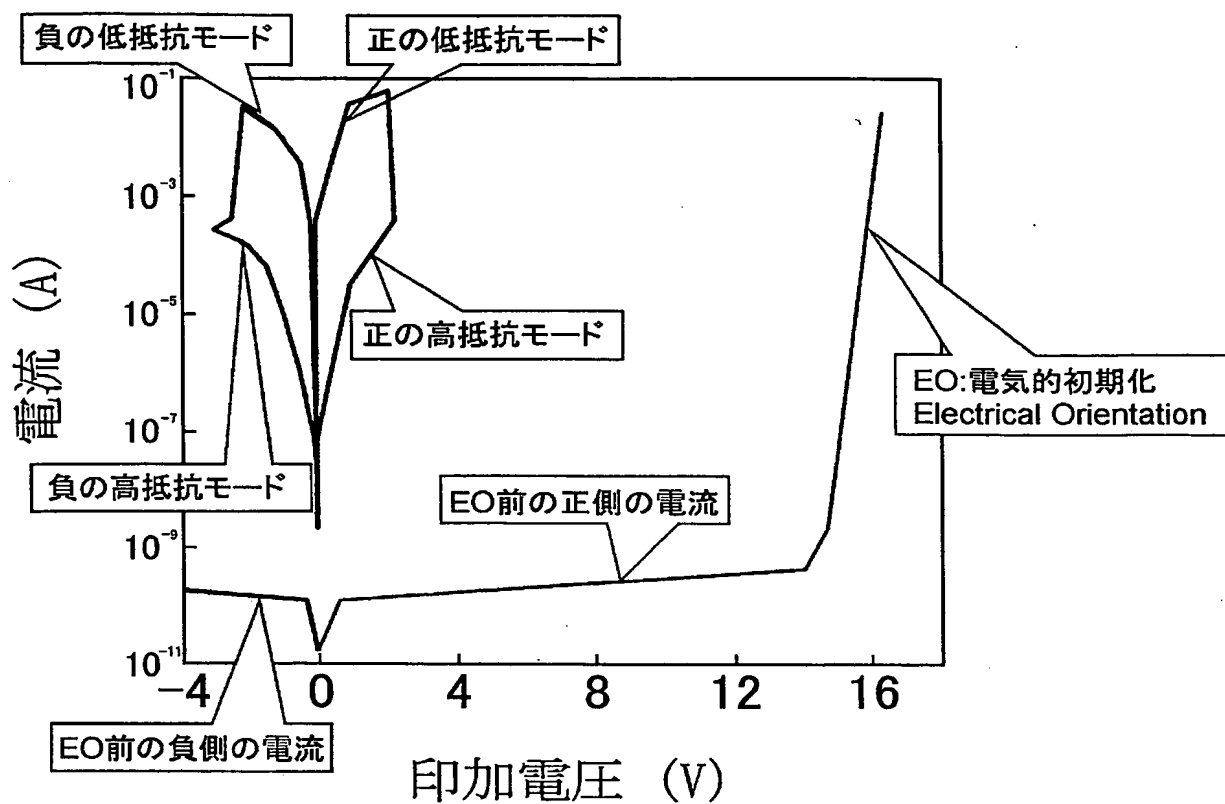
【図 2 8】



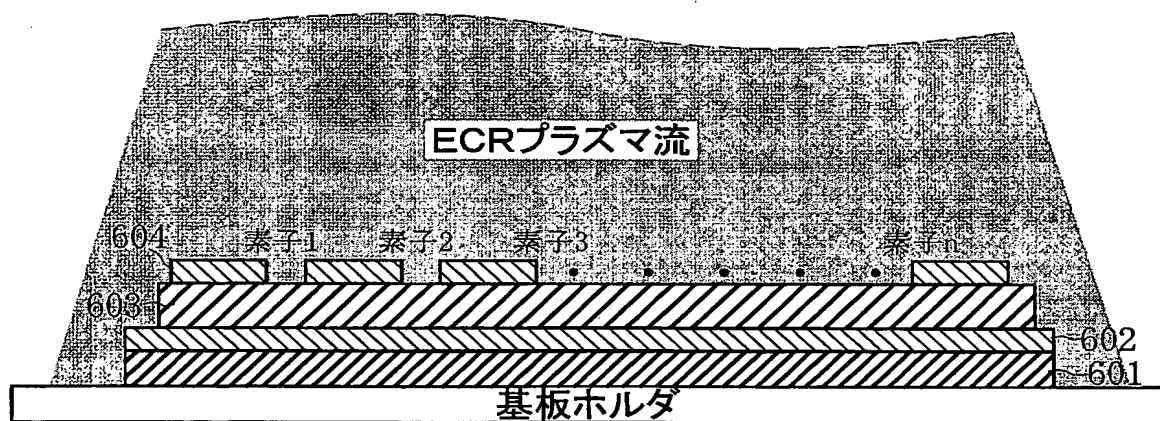


【図 30】





【図 3 2】



【要約】

【課題】 より安定に記憶保持が行えるメモリ装置が実現できるなど、新たな機能を有する金属酸化物薄膜を提供する。

【解決手段】 単結晶シリコンからなる基板 101 の上に絶縁層 102 , 下部電極層 103 , Bi と Ti と O とから構成された膜厚 30 ~ 200 nm 程度の金属酸化物層 104 , 上部電極 105 を備え、金属酸化物層 104 は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質膜 141 の中に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径 3 ~ 15 nm 程度の複数の微結晶粒 142 が分散されて構成されたものとする。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/013413

International filing date: 21 July 2005 (21.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-319088
Filing date: 02 November 2004 (02.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.